

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Petrología y Geoquímica



TESIS DOCTORAL

**Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central
Español : modelo de caracterizacion petrologica, geoquímica
y metalogénica**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Fernando Tornos Arroyo

DIRECTOR:

César Casquet

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Geológicas

Departamento de Petrología

~~553~~
~~70R~~
D
2065

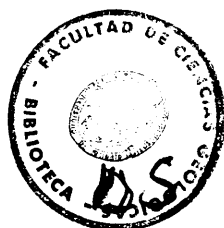
BIBLIOTECA UCM



5301061796

**LOS SKARNS Y MINERALIZACIONES
ASOCIADAS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL
MODELO DE CARACTERIZACION PETROLOGICA,
GEOQUIMICA Y METALOGENICA**

R. 3.553



Fernando Tornos Arroyo

Madrid, 1990

Colección Tesis Doctorales. N.º 133/90

• Fernando Tornos Arroyo

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria
Madrid, 1990
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-21950-1990

X-53-015304-0

Fernando Tornos Arroyo

LOS SKARNS Y MINERALIZACIONES ASOCIADAS
DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL

Modelo de caracterización petrológica,
geoquímica y metalogénica.

Departamento de Petrología
Facultad de Ciencias Geológicas
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Año 1989

Tesis doctoral dirigida por César Casquet Martín, profesor titular de Petrología de la Universidad Complutense de Madrid, y codirigida por José María Fúster Casas, Catedrático de Petrología de la Universidad Complutense de Madrid, y Fernando Vázquez Gúzman, Catedrático de Metalogenia de la Escuela Superior de Minas de Madrid.

A las dos Cristinas
A mis padres

INDICE

I.- INTRODUCCION GENERAL.....	1
I.1.- OBJETIVOS Y CAUSAS DEL TRABAJO.....	1
I.2.- METODOLOGIA DE TRABAJO.....	3
I.3.- LOCALIZACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA.....	5
I.3.1.- <u>Las litologías prehercínicas</u>	6
I.3.2.- <u>Tectónica y metamorfismo hercínicos</u>	7
I.3.3.- <u>El magmatismo hercínico</u>	9
I.3.4.- <u>La tectónica frágil tardi a posthercínica</u>	12
I.3.5.- <u>Aspectos metalogénicos generales del Sistema Central</u>	13
II.- LOS SKARNS. CONCEPTOS GENERALES.....	15
II.1.- DEFINICION Y TIPOS DE SKARN.....	15
II.2.- ASPECTOS DETERMINANTES DE LA NATURALEZA DE UN SKARN.....	18
II.3.- CLASIFICACION DE LOS SKARNS.....	19
II.4.- EVOLUCION TEMPORAL Y ESPACIAL DE LOS SKARNS.....	22
PRIMERA PARTE: LA MINERALIZACION DE CERRO DE ALMADENES	
I.- INTRODUCCION.....	26
I.1.- ASPECTOS GEOGRAFICOS E HISTORICOS DEL YACIMIENTO.....	26
I.2.- ASPECTOS GENERALES DE LA MINERALIZACION DE CERRO DE ALMADENES.....	27
I.3.- ANTECEDENTES E HIPOTESIS GENETICAS.....	29
I.4.- ENCUADRE GEOLOGICO.....	30
I.4.1.- <u>Las rocas graníticas</u>	31
I.4.1.1.- El granito de Otero.....	31
I.4.1.2.- El granito de El Berrocal.....	33
I.4.1.3.- El plutón de Navalcubilla.....	33
I.4.1.4.- Otras rocas graníticas.....	37
I.4.2.- <u>Los diques microdioríticos</u>	38
I.4.3.- <u>Las rocas metamórficas</u>	39
I.4.3.1.- Ortogneises glandulares y paragneises fémcicos.....	40
I.4.3.2.- El protolito del exoskarn. Mármoles y rocas de silicatos cálcicos.....	40
II.- ASPECTOS TECTONICOS.....	42
II.1.- INTRODUCCION.....	42
II.2.- TECTONICA DUCTIL HERCINICA.....	42
II.3.- TECTONICA DUCTIL-FRAGIL TARDIHERCINICA. LA ZONA DE CIZALLA DE ALMADENES.....	43
II.3.1.- <u>La etapa I: Las episienitas</u>	43
II.3.2.- <u>La etapa II de deformación principal</u>	44
II.3.2.1.- La deformación en las rocas graníticas.....	46
II.3.2.2.- Las ultramilonitas.....	48
II.3.2.3.- Estudio estructural en las rocas graníticas.....	49
II.3.2.4.- La deformación en los mármoles y skarn.....	55
II.3.2.5.- Deformación discontinua dentro de la Serie Verde.....	56
II.3.2.6.- La deformación en los gneises.....	57
II.3.3.- <u>La deformación tardia ligada a la cloritización (Etapa III)</u>	58
II.4.- LA DEFORMACION POSTUMA (IV).....	59
II.5.- OTROS ELEMENTOS ESTRUCTURALES.....	60
II.5.1.- <u>Los diques básicos</u>	60

II

II.5.2.- <u>Las brechas</u>	60
II.5.2.1.- Brechas hidráulicas en el interior de los granitos.....	60
II.5.2.2.- Brechas polimícticas.....	61
III.- <u>ASPECTOS PETROGRAFICOS DE LAS PRINCIPALES LITOLOGIAS HIDROTERMALES</u>	63
III.1.- LA ALTERACION HIDROTERMAL SOBRE LOS GRANITOS.....	63
III.1.1.- <u>Aspectos generales</u>	63
III.1.2.- <u>Las episienitas</u>	64
III.1.2.1.- Discusión sobre los mecanismos de formación de episienitas.....	68
III.1.3.- <u>La alteración ácida ligada a la etapa II</u>	70
III.1.4.- <u>El granito silicificado</u>	71
III.1.5.- <u>Alteración hidrotermal ligada a la deformación III</u>	72
III.1.5.1.- Las clorititas sobre los granitos (Clorititas I).....	72
III.1.5.2.- Las clorititas sobre las episienitas (Clorititas III).....	74
III.1.6.- <u>El periskarn desarrollado sobre granitoides</u>	74
III.1.7.- <u>Procesos hidrotermales ligados a las deformaciones tardías</u>	75
III.2.- LA ALTERACION HIDROTERMAL EN LOS DIQUES BASICOS.....	76
III.3.- ALTERACION HIDROTERMAL DE LOS MARMOLES Y ROCAS DE SILICATOS CALCICOS.....	78
III.4.- EL SKARN DE CERRO DE ALMADENES.....	79
III.4.1.- <u>Aspectos generales</u>	79
III.4.2.- <u>El skarn principal</u>	79
III.4.2.1.- El skarn de alta temperatura.....	79
III.4.2.2.- El aposkarn. Aspectos generales y evolución.....	83
III.4.3.- <u>El skarn "oxidado"</u>	95
III.4.3.1.- Epidotitas y clorititas asociadas.....	95
III.4.3.2.- Skarn anfibolítico.....	96
III.4.4.- <u>Las clorititas ligadas al skarn (Clorititas II)</u>	96
III.5.- VENAS HIDROTERMALES EN LAS BANDAS DE DEFORMACION DE LA SERIE VERDE.....	99
III.6.- PERISKARN Y ALTERACION HIDROTERMAL EN LOS GNEISES.....	100
III.6.1.- <u>Introducción y aspectos generales</u>	100
III.6.2.- <u>Alteración episienítica</u>	101
III.6.3.- <u>Alteración hidrotermal ácida</u>	101
III.6.4.- <u>Periskarn</u>	103
III.6.4.1.- Periskarn de clorita+epidota.....	103
III.6.4.2.- Periskarn de microclina+epidota (periskarn masivo).....	104
III.6.4.3.- Periskarn anfibolítico (periskarn en venas).....	104
III.6.4.4.- Periskarn anortítico.....	105
III.7.- LA ALTERACION HIDROTERMAL TARDIA EN LA SERIE VERDE Y LOS GNEISES.....	106
III.7.1.- <u>Alteración hidrotermal del skarn</u>	106
III.7.2.- <u>Venas hidrotermales tardías</u>	107
III.7.3.- <u>Sustitución de los mármoles por sílice microcristalina. Cherts</u>	107
III.7.4.- <u>Alteración supergénica</u>	108
IV.- <u>ASPECTOS MINERALOGICOS</u>	110
IV.1.- <u>LOS MINERALES NO METALICOS</u>	110
IV.1.1.- <u>Los feldespatos</u>	110



III

IV.1.2.- Las micas blancas.....	111
IV.1.3.- Las cloritas.....	114
IV.1.4.- Los granates.....	116
IV.1.4.1.- Variaciones composicionales en los granates del skarn.....	118
IV.1.4.2.- La anisotropía en los granates.....	119
IV.1.5.- Los clinopiroxenos.....	121
IV.1.6.- Las idocrasas.....	122
IV.1.7.- Las epidotas.....	123
IV.1.8.- Los anfíboles y la ilvaíta.....	126
IV.1.9.- Las biotitas y flogopitas.....	127
IV.1.10.- Otros minerales no metálicos.....	129
IV.2.- LOS MINERALES METÁLICOS.....	129
IV.2.1.- Esfalerita.....	130
IV.2.2.- Calcopirita.....	132
IV.2.3.- Pirita y pirrotina.....	133
IV.2.4.- Magnetita.....	133
IV.2.5.- Casiterita.....	134
IV.2.6.- Scheelita.....	134
IV.2.7.- Sulfosales del sistema Bi-Pb-Ag-Cu, galena, bismutina y bismuto.....	135
IV.2.8.- Otros minerales metálicos analizados.....	137
V.- CARACTERIZACION GEOQUIMICA DE LA ALTERACION HIDROTHERMAL.....	139
V.1.- GEOQUIMICA DE LA ALTERACION HIDROTHERMAL SOBRE LAS ROCAS ALUMINICAS.....	140
V.1.1.- La episienitización ligada a la etapa I.....	140
V.1.2.- Alteración hidrotermal ligada a la etapa II.....	142
V.1.3.- Alteración hidrotermal ligada a la etapa III.....	144
V.1.4.- Alteración hidrotermal sobre las rocas básicas.....	146
V.1.5.- Las rocas gneísicas.....	146
V.2.- GEOQUIMICA DEL PROCESO DE SKARNIFICACION.....	147
V.2.1.- Evolución geoquímica del exoskarn.....	148
V.2.2.- Balances geoquímicos.....	150
V.3.- GEOQUIMICA DE ELEMENTOS MENORES.....	151
VI.- ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS.....	155
VI.1.- PROPIEDADES GENERALES.....	157
VI.1.1.- Salinidad de las disoluciones.....	158
VI.1.2.- Contenido de CO ₂	158
VI.2.- DATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS.....	160
VI.2.1.- Skarn de alta temperatura de Revenga.....	160
VI.2.2.- Skarn anfibolítico.....	160
VI.2.3.- Episienitas.....	161
VI.2.4.- Granito silicificado.....	161
VI.3.- COMPARACION CON OTRAS MINERALIZACIONES SIMILARES.....	161
VI.4.- CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS.....	163
VII.- FISICOQUIMICA DE LA ALTERACION HIDROTHERMAL.....	164
VII.1.- PRINCIPIOS DEL CALCULO TERMODINAMICO.....	164
VII.1.1.- Introducción y definiciones.....	164
VII.1.2.- Simplificaciones y convenciones adoptadas.....	167
VII.2.- FORMACION DE LOS SKARNS. EVOLUCION TEORICA.....	173
VII.2.1.- Aspectos termodinámicos fundamentales.....	173
VII.2.2.- El proceso metasomático. Difusión e infiltración.....	177

IV

VII.3.-	CONDICIONES DE PRESION Y TEMPERATURA.....	179
VII.3.1.-	<u>Aspectos geobarométricos.....</u>	180
VII.3.1.1.-	La presión litostática.....	181
VII.3.1.2.-	Geobarometría de esfaleritas.....	182
VII.3.1.3.-	Geobarometría de sericitas.....	183
VII.3.1.4.-	La evolución de la presión hidrostática durante la alteración de baja temperatura. La ebullición y las brechas.....	184
VII.3.2.-	<u>Consideraciones geotermométricas.....</u>	187
VII.3.2.1.-	Geotermometría de feldespatos.....	188
VII.3.2.2.-	Geotermometría de sericitas.....	189
VII.3.2.3.-	Geotermometría de cloritas.....	190
VII.3.2.4.-	Geotermometría del par granate-epidota.....	199
VII.3.2.5.-	Geotermometría de biotitas.....	200
VII.3.2.6.-	Geotermometría del par esfalerita-estannina....	200
VII.3.2.7.-	Condiciones de formación en base al equilibrio paragenético.....	201
VII.3.3.-	<u>Geotermobarometría de inclusiones fluidas.....</u>	202
VII.3.4.-	<u>Conclusiones sobre la presión y temperatura durante la alteración hidrotermal.....</u>	204
VII.4.-	LA ALTERACION HIDROTHERMAL SOBRE ROCAS GRANITICAS...	207
VII.4.1.-	<u>Estimación del pH</u>	209
VII.4.2.-	<u>Fugacidades de los principales componentes gaseosos.....</u>	214
VII.5.-	EL PROCESO DE SKARNIFICACION.....	220
VII.5.1.-	<u>Introducción.....</u>	220
VII.5.2.-	<u>Análisis del equilibrio mineral.....</u>	221
VII.5.2.1.-	Estimación de la X_{CO_2}	221
VII.5.2.2.-	El skarn de alta temperatura.....	222
VII.5.2.3.-	El skarn intermedio y epidotítico.....	235
VII.5.2.4.-	El skarn anfibolítico.....	240
VII.5.2.5.-	Las clorititas II y el skarn de epidota+clorita.....	257
VII.5.3.-	<u>El pH de las disoluciones.....</u>	262
VII.5.4.-	<u>El contenido en F y Cl del aposkarn.....</u>	263
VII.6.-	LOS METALES EN LA DISOLUCION HIDROTHERMAL. TRANSPORTE Y PRECIPITACION.....	265
VII.4.1.-	<u>Introducción.....</u>	265
VII.4.2.-	<u>Transporte y precipitación del Zn.....</u>	273
VII.4.3.-	<u>Transporte y precipitación del Cu.....</u>	274
VII.4.4.-	<u>Transporte y precipitación del Sn.....</u>	275
VII.4.5.-	<u>Transporte y precipitación del W.....</u>	277
VII.4.6.-	<u>Transporte y precipitación de otros metales.....</u>	278
VIII.-	<u>CONCLUSIONES SOBRE LA MINERALIZACION DE CERRO DE ALMADENES.....</u>	281

SEGUNDA PARTE: OTROS SKARNS EN EL SISTEMA CENTRAL.

I.-	<u>LOCALIZACION Y CLASIFICACION.....</u>	292
II.-	<u>SKARN MAGNESICO DE WOLFRAMIO-ESTAÑO: EL SKARN DEL CARRO DEL DIABLO.....</u>	293
II.1.-	INTRODUCCION.....	293
II.2.-	CARACTERISTICAS GEOLOGICAS REGIONALES.....	293
II.3.-	EL GRANITO Y SUS ALTERACIONES HIDROTHERMALES.....	294
II.3.1.-	<u>Las episienitas.....</u>	295

II.3.2.- El endoskarn.....	296
II.4.- LOS MARMOLES Y EL EXOSKARN.....	297
II.4.1.- Aspectos estructurales del skarn. Control tectónico.....	297
II.4.2.- El skarn laminar.....	298
II.4.3.- El skarn en venas.....	300
II.4.4.- El skarn sobre rocas de silicatos cálcicos.....	302
II.5.- LOS GNEISES Y EL PERISKARN.....	302
II.6.- ASPECTOS GEOQUIMICOS DEL PROCESO METASOMATICO.....	305
II.7.- CONSIDERACIONES FISICOQUIMICAS DE LA FORMACION DEL SKARN.....	307
II.7.1.- Presión de formación.....	307
II.7.2.- Temperatura de las distintas etapas del skarn.....	308
II.7.3.- Composición de la fase fluida.....	312
II.7.3.1.- Fugacidad de S ₂ y O ₂	312
II.7.3.2.- Contenido de CO ₂	314
II.7.3.3.- Fugacidad de F y B.....	316
II.7.3.4.- Evolución de la fase fluida.....	317
II.7.3.5.- Transporte y precipitación de los minerales metálicos.....	319
II.8.- CONCLUSIONES SOBRE EL SKARN DEL CARRO DEL DIABLO....	320
III.- SKARNS CALCICOS DE WOLFRAMIO.....	323
III.1.- SKARNS DE LA LAGUNA DE LOS PAJAROS Y VALLE DEL ARTIÑUELO.....	323
III.2.- EL SKARN DE COTOS.....	325
III.2.1.- El exoskarn.....	326
III.2.2.- El periskarn.....	327
III.2.3.- Condiciones de formación.....	327
III.3.- CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS CALCICOS DEL MACIZO DEL PENALARA.....	328
IV.- SKARNS CALCICOS DE HIERRO.....	330
IV.1.- EL SKARN DE ARROYO ZANCADO.....	330
IV.1.1.- Introducción y aspectos generales.....	330
IV.1.2.- Descripción del skarn.....	331
IV.1.2.1.- El paleoskarn.....	332
IV.1.2.2.- El skarn tardihercínico.....	333
IV.1.3.- Geoquímica del proceso metasomático.....	337
IV.1.4.- Interpretación fisicoquímica del proceso metasomático durante el skarn tardío.....	337
IV.1.4.1.- Rango de presiones.....	338
IV.1.4.2.- Temperaturas de formación.....	338
IV.1.4.3.- Composición de la fase fluida.....	339
IV.1.5.- Cronología del skarn y relación con el plutonismo hercínico.....	341
IV.2.- OTROS SKARNS FERRICOS.....	341
IV.2.1.- El skarn de Valdemartín.....	341
IV.2.2.- El skarn de la Paradilla.....	342
IV.3.- CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS CALCICOS DE HIERRO....	343
V.- SKARNS CALCICOS POLIMETALICOS.....	345
V.1.- EL SKARN DE HONDALIZAS.....	345
V.1.1.- Encuadre geológico.....	345
V.1.2.- Las rocas graníticas y la deformación asociada.....	346
V.1.3.- Los ortogneises y la deformación asociada.....	348
V.1.4.- El skarn.....	348
V.1.4.1.- El skarn de alta temperatura.....	348

VI

V.1.4.2.- El skarn de baja temperatura.....	349
V.1.5.- <u>Comparación de las condiciones de formación con las del skarn de Almadenes.....</u>	351
V.2.- LOS SKARNS DEL AREA DE REVENGA.....	351
V.2.1.- <u>El skarn de alta temperatura.....</u>	354
V.2.2.- <u>El skarn de baja temperatura.....</u>	355
V.2.3.- <u>La alteración hidrotermal sobre las rocas encajantes.....</u>	356
V.2.4.- <u>Condiciones de formación de los skarns de Revenga.....</u>	357
V.3.- LOS SKARNS DE LA CABEZA.....	357
V.4.- CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS CALCICOS POLIMETALICOS.....	360
VI.- <u>CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL.....</u>	361
TERCERA PARTE: MODELO GENETICO PARA LOS SKARNS Y MINERALIZACIONES ASOCIADAS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL.	
I.- <u>INTRODUCCION.....</u>	363
II.- <u>POTENCIALIDAD MINERALIZADORA DE LOS GRANITOS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL. PAPEL DEL AMBITO GEODINAMICO. LA COMPOSICION QUIMICA Y DE LA FASE FLUIDA.....</u>	365
II.1.- CARACTERIZACION GEOQUIMICA Y GEODINAMICA DE LOS GRANITOIDES.....	365
II.2.- POTENCIALIDAD MINERALIZADORA. EL PROBLEMA DE LA FERTILIDAD.....	369
II.3.- ORIGEN DE LOS METALES.....	372
II.3.1.- <u>Fase fluida exsuelta del granito.....</u>	373
II.3.2.- <u>Fase fluida externa al granito.....</u>	376
II.4.- EVOLUCION DE LOS SISTEMAS HIDROTHERMALES PERIGRANITICOS.....	379
III.- <u>HIDROTHERMALISMO LIGADO A INTRUSIONES SOMERAS: LAS MINERALIZACIONES ASOCIADAS AL GRANITO DE NAVALCUBILLA Y DE AREAS ADYACENTES.....</u>	381
III.1.- MINERALIZACIONES DE Sn-W ASOCIADAS AL GRANITO DE NAVALCUBILLA.....	381
III.1.1.- <u>Filones de cuarzo con W.....</u>	381
III.1.2.- <u>Alteración hidrotermal sobre los granitos.....</u>	382
III.1.3.- <u>Inclusiones fluidas en los filones y greisen del granito de Navalcubilla.....</u>	384
III.2.- MINERALIZACIONES DE Zn-Cu-Sn-W RELACIONADAS CON FRACTURAS.....	387
III.2.1.- <u>Episienitas.....</u>	387
III.2.2.- <u>Zonas de cizalla.....</u>	388
III.3.- EL SISTEMA HIDROTHERMAL SOMERO DE NAVALCUBILLA.....	388
III.3.1.- <u>Profundidad de emplazamiento.....</u>	393
III.3.1.1.- Contenido en agua.....	394
III.3.1.2.- Contenido en otros volátiles.....	395
III.3.1.3.- Aspectos estructurales.....	395
III.3.2.- <u>Células hidrotermales y duración del sistema hidrotermal.....</u>	397
IV.- <u>HIDROTHERMALISMO LIGADO A INTRUSIONES MESOABISALES: EL PLUTON DE RASCAPIA - EL PAULAR.....</u>	402
IV.1.- ASPECTOS GEOQUIMICOS.....	402

VII

IV.2.- ALTERACION HIDROTHERMAL Y COMPOSICION DE LA FASE FLUIDA.....	403
IV.3.- EL CIRCUITO HIDROTHERMAL.....	404
V.- <u>MODELO GENERAL</u>	406
V.1.- COMPARACION DE LA EVOLUCION DE LOS DOS SISTEMAS HIDROTHERMALES.....	406
V.1.1.- <u>Resumen del sistema hidrotermal ligado al granito de Navalcubilla</u>	406
V.1.2.- <u>Resumen del sistema hidrotermal ligado al granito de Rascafría - El Paular</u>	408
V.2.- LOS SKARNS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL. MODELO DE CONJUNTO.....	408
V.3.- RELACION CON LAS DEMAS MINERALIZACIONES.....	412
V.- <u>CONCLUSIONES GENERALES</u>	415
BIBLIOGRAFIA.....	418
AGRADECIMIENTOS.....	442
<u>ANEXOS</u>	
I.- ANALISIS QUIMICOS DE ROCA TOTAL.....	445
II.- ANALISIS DE MINERALES.....	451
III.- CALCULO DE FORMULAS ESTRUCTURALES Y ACTIVIDADES DE LOS MINERALES.....	477
IV.- ESQUEMA DE LOS PROGRAMAS INFORMATICOS.....	481
V.- TABLA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS.....	485

I.-INTRODUCCION GENERAL

I.1.- OBJETIVOS Y CAUSAS DEL TRABAJO.

El estudio de los skarns como fenómeno geológico ligado al desarrollo hidrotermal de un sistema hidrotermal perigranítico, puede aportar multitud de datos sobre la evolución y capacidad de formación de mineralizaciones de los fluidos geológicos, estén o no ligados a rocas ígneas. Por ello, los skarns, con sus espectaculares características petrológicas, han sido fruto de múltiples trabajos (e.g. ZHARIKOV, 1970, KIEU DONG, 1969, EINAUDI et alt., 1981, EINAUDI y BURT, 1982) que han descrito sus más variados aspectos. Esto, unido a su importancia económica como grandes productores de todo tipo de metales (SMIRNOV, 1976) hace que sean actualmente un objetivo científico de primer orden.

La investigación científica sobre los skarns en España es muy reciente y aunque existen diversos trabajos de índole local y puramente descriptivos, los trabajos de RUIZ (1975), VELASCO (1976), CASQUET (1980) y CASQUET y VELASCO (1978) sobre los skarns ferríferos del SW han sido las primeras investigaciones específicas. Posteriormente nuestras investigaciones (CASQUET y TORNOS, 1984, TORNOS y CASQUET, 1985, 1986, LOCUTURA y TORNOS, 1985, COLLADO et alt., 1987) han añadido nuevos datos sobre los skarns en el Sistema Central. En otras áreas de España se citan fundamentalmente los trabajos de GARCIA IGLESIAS et alt. (1980), MARTIN et alt. (1986), GONZALEZ MONTERO (1987) y CORRETGE et alt. (1988) en la Zona Cantábrica y los de VILADEVALL et alt. (1984), SOLER (en curso) e investigadores franceses (e.g., GUY, 1979, AUTRAN et alt., 1980) en los Pirineos y Cordilleras Costero Catalanas. Una síntesis sobre los aspectos más característicos de los skarns en España se describe en CASQUET y TORNOS (1989). Sin embargo este tipo de mineralizaciones han sido sistemáticamente obviados en trabajos de síntesis sobre la metalogénia del W (GUMIEL, 1984) y Sn (MANGAS, 1987), aunque

algunos han sido citados de una manera muy incompleta en trabajos de metalogenia general (ARRIBAS, 1978, SCHEMERHORN, 1981, ARIBAS et al., 1988).

La actividad minera ha sido más abundante que la académica y así se han investigado, y a veces explotado, los skarns de hierro del Suroeste (minas Monchi, San Guillermo, Cala, La Berrona...), de Salamanca (Los Santos), Pirineos (Costabona, Lago Redondo, Aurener) y Zona Cantábrica (Carracedo, Carlés, Infiesto...). En el Sistema Central Español los skarns son el tipo de mineralización con mayor interés económico, lo que ha hecho que algunos de ellos hayan sido exhaustivamente estudiados en las dos últimas décadas (e.g., Otero de Herreros, Revenga); otros, sin embargo, continúan sin ser investigados en profundidad.

El área de trabajo queda restringida a los afloramientos paleozoicos de la Sierra de Guadarrama, donde aparecen abundantes lentejones de mármoles y rocas de silicatos cálcicos en relación espacial más o menos próxima a los granitoides hercínicos; en ellos se han desarrollado diversos skarns, tanto estériles como mineralizados, en los que se distinguen las asociaciones metálicas Zn-Cu-Sn-W-(Ag), W-Sn, Fe, W y Fe-Sn, definidas anteriormente en TORNOS y CASQUET (1985). Dentro de este marco, el trabajo se ha planteado con el fin de resolver algunos aspectos fundamentales:

- * Descripción y comparación de los diferentes tipos de skarns existentes en el Sistema Central Español. Se estudian los skarns polimetálicos de Almadenes y Hondalizas (Otero de Herreros, Segovia), La Cabeza (Vegas de Matute, Segovia) y Revenga (Revenga-Montoria, Segovia), el skarn de Sn-W del Carro del Diablo (Rascafría, Madrid), los skarns de W de Pájaros, Artiñuelo y Cotos (Rascafría, Madrid) y los skarns de Fe del Caloco (Vegas de Matute, Segovia) y Valdemartín (Hoyo de Manzanares, Madrid).
- * Estudio de los procesos desde el punto de vista teórico para

evaluar cuantitativamente la evolución del fluido durante los procesos metasomáticos y las causas de formación de la mineralización.

- * La relación de los skarns con las rocas graníticas y otros tipos de mineralizaciones ligadas a granitoides.
- * La evolución de los circuitos hidrotermales perigraníticos mediante la comparación entre dos ejemplos extremos, los ligados a los granitos de Navalcubilla (skarn de Almadenes) y Rascafría-El Paular (skarn del Carro del Diablo).
- * Establecimiento de un modelo genético de conjunto para las distintas mineralizaciones ligadas a skarns en el Sistema Central Español.

Se hace especial énfasis en la mineralización de Cerro de Almadenes (Otero de Herreros, Segovia) en cuanto que ésta es la mineralización metálica más importante localizada hasta el momento en el Sistema Central Español. En ella se intenta realizar un tratamiento teórico con el fin de establecer las características fundamentales del proceso mineralizador y cuantificar de alguna manera un proceso tan complejo como la génesis de un yacimiento.

I.2.- METODOLOGIA DE TRABAJO.

Los principales aspectos de la labor investigadora se han realizado se han realizado con los siguientes medios:

- * Cartografía general a escala 1/18.000 de la zona de Almadenes y cartografías de detalle a escalas variables entre 1/5.000 y 1/500 en los afloramientos específicos de skarns. En las áreas de Almadenes, La Cabeza y Hondalizas se ha trabajado con la topografía y cartografía geológica inicial de CHARTER EXPLORACIONES, S.A. En otras áreas sobre foto aérea 1/18000, a veces ampliada.
- * Reconocimiento, toma de muestras y elaboración de logs de sondeos realizados por CHARTER EXPLORACIONES S.A. en el yacimiento de Almadenes.
- * Estudio de láminas delgadas en el Departamento de Petrología

de la Universidad Complutense de Madrid y de láminas delgadas y probetas pulidas en el Servicio de Infraestructura Metalogénica y Minera del I.T.G.E. En el caso de minerales opacos, y concretamente de sulfosales, se han realizado determinaciones de microdureza Vickers y reflectividad como datos complementarios al microscopio y microsonda.

- * Realización de 71 análisis químicos de roca total en los laboratorios del I.T.G.E. El SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$, MnO , CaO , K_2O , TiO_2 y P_2O_5 , así como Ba, Sr, Rb, Zn, Cu, Pb, Nb, Ta, y Sn han sido determinados por Fluorescencia de Rayos X; el MgO y Na_2O han sido determinados por absorción atómica y el F por colorimetría. Los análisis se han realizado tanto sobre rocas graníticas, frescas e hidrotermalizadas, como sobre los principales tipos de skarn. Sin embargo, ya que las rocas hidrotermales son sumamente heterogéneas y presentan metálicos en cantidades variables estos análisis son únicamente indicativos y ejemplos de tendencias geoquímicas.
- * Conocimiento de la composición de los minerales más representativos mediante análisis de 800 minerales no metálicos y 118 metálicos por dispersión de energía y longitud de onda en la microsonda electrónica del I.T.G.E. según los métodos convencionales. En el caso de minerales de muy pequeño tamaño y composición compleja, caso de las sulfosales, los análisis se han realizado mediante dispersión de energía; esta técnica también ha demostrado ser muy precisa en los análisis cuantitativos de cloritas. La corrección de los análisis se ha realizado mediante programas incluidos en la rutina de análisis.
- * Difracción de rayos X para la determinación de fases minerales de grano muy fino (Laboratorios del I.T.G.E.), triclinicidad de feldespatos y contenido en Mg de carbonatos (Dpto. de Petrología, U.C.M.).
- * Para la determinación de las características de la fase fluída se ha realizado un estudio de inclusiones fluídas en el Servicio de Infraestructura Metalogénica y Minera del I.T.G.E. Para ello se ha usado una platina CHAIXMECA calentadora y

enfriadora siguiendo la metodología ampliamente descrita (e.g. ROEDDER, 1984) sobre un conjunto de láminas muy seleccionado. Debido a que o bien las inclusiones eran inexistentes o minúsculas o la roca estaba muy intensamente deformada, las determinaciones han sido sumamente laboriosas.

- * Tratamiento informático de los análisis químicos de rocas y minerales. La base de los cálculos de la fórmula estructural de los minerales se describe en el ANEXO III.
- * Tratamiento termodinámico teórico mediante una adaptación del programa informático SUPCRT (HELGESON et al., 1978) al ordenador del I.T.G.E (IBM 4361). Posteriormente este mismo programa ha sido adaptado para ordenadores personales IBM XT y AT. Se han realizado diversos programas en BASIC y FORTRAN 77 para la elaboración de los datos termodinámicos obtenidos y su proyección en diagramas. Los esquemas de los principales programas realizados se encuentran en el ANEXO IV.

I.3.- LOCALIZACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA.

Los skarns objeto de este estudio aparecen en las provincias de Segovia y Madrid, en las vertientes Norte y Sur de la Sierra de Guadarrama. Desde el punto de vista geológico todos ellos se sitúan en la zona más profunda del Sistema Central, bajo el Tremadoc (discordancia Sárdica); esta discordancia es, por lo tanto, el límite estratigráfico superior del conjunto que se describe a continuación.

Dentro de la división en complejos estructurales del Sistema Central propuesta por CAPOTE et al. (1981) el área se sitúa dentro del Complejo de Guadarrama (FIG.1), todo ello perteneciente a la Zona Centro Ibérica (JULIVERT et al., 1974) del Macizo Hespérico. Es un sector estructuralmente profundo dentro del SCE y en él afloran rocas metamórficas de alto grado con un importante plutonismo hercínico de carácter intermedio a ácido, que aumenta volumétricamente hacia el Oeste. Los rasgos generales de la geología del SCE aparecen recogidos en APARICIO et al., (1975), LOPEZ RUIZ et al., (1975), BELLIDO et al.,

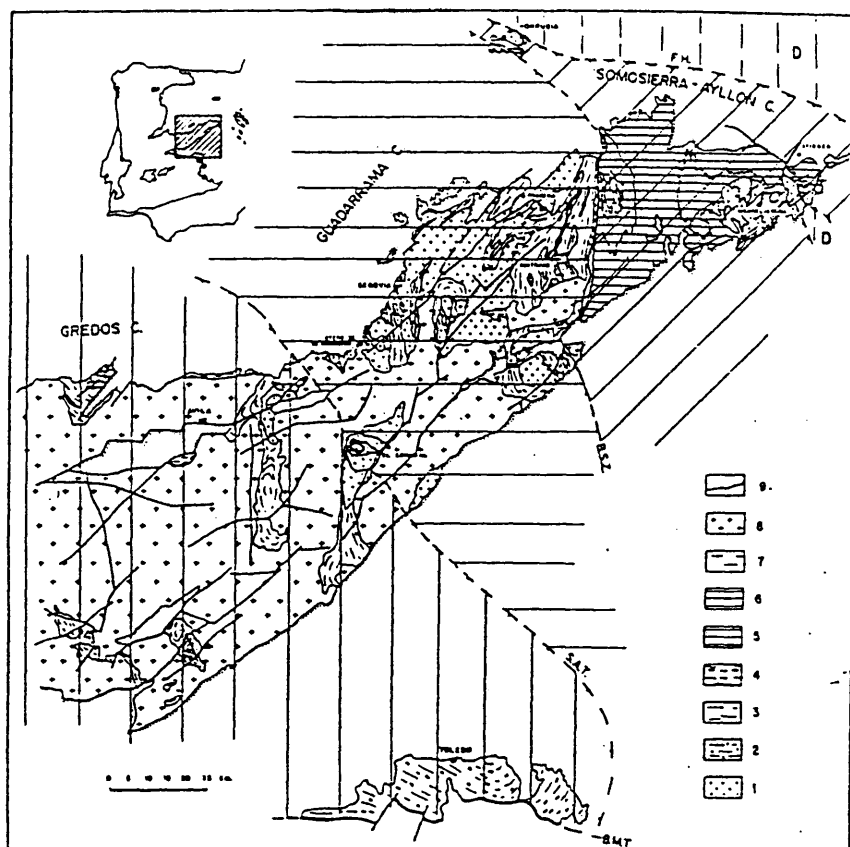


FIG.1.- Encuadre geológico del Sistema Central Español. (1) Ortogneises glandulares. (2) Serie Fémica. (3) Serie Superior. (4) Unidad de Toledo. (5) Tremadoc. (6) Arenig a Devónico Sup. (7) Granitoides estructurales. (8) Rocas graníticas tardihercínicas. (9) Cobertura posthercínica. Tomado de CAPOTE et al., (1982).

(1981) y en diversos trabajos en Cuadernos de Geología Ibérica núm.7 (VII Congreso de Geología del W Peninsular) y Rev.R.Acad.Ciencias, vol.VII-4 (Coloquio Sobre la Evolución Geológica Prealpina del Sistema Central Español).

I.3.1.- Las litologías prehercínicas

En el área definida afloran dos conjuntos estratigráficos, denominados aquí Serie Inferior y Serie Superior, con distinto significado tectonoestratigráfico y relaciones mutuas todavía mal definidas (TORNOS, 1981, BELLIDO et al., 1981). Las características iniciales de ambas han sido fuertemente complicadas por la presencia de una tectónica dúctil hercínica y metamorfismo de alto grado asociado. No existen datos cronoestratigráficos de estas rocas, pero parece haber cierta unanimidad para atribuir al conjunto una edad Precámbrica por correlación con otras áreas (CAPOTE y FERNANDEZ CASALS, 1975, BELLIDO et al., 1981, FERNANDEZ CASALS y GUTIERREZ MARCO, 1985).

Ambas están asociadas a un importante conjunto de ortogneises mesocráticos a leucocráticos (VIALETTE et al., 1987) interpretados actualmente como un conjunto plutónico peraluminico muy evolucionado de edad Cámbrico Superior-Ordovícico (494-471 m.a.). Corresponden a rocas que van de adamellitas a granitos porfídicos (ortogneises glandulares) y metaleucogranitos (leucogneises).

La Serie Inferior aflora en las áreas estructuralmente más profundas (Macizos de El Caloco, El Escorial, Peñalara...) y se encuentra intensamente deformada, siendo frecuentes en ella las estructuras y texturas miloníticas. A grandes rasgos está formada por gneises glandulares oscuros que pasan lateral y verticalmente a paragneises félicos y mármoles, con intercalaciones más accesorias de cuarcitas, anfíbolitas, y rocas de silicatos cálcicos.

Los niveles carbonatados son de composición calcodolomítica y están íntimamente ligados a rocas de silicatos cálcicos y a veces metabasitas; en ellos es donde se alojan la mayor parte de las mineralizaciones de tipo skarn del SCE. Aparecen como niveles lateralmente discontinuos por efecto de la deformación, de potencia muy variable (métrica hasta hectométrica) y siempre rodeados de paragneises. Actualmente existen discrepancias sobre si estos mármoles corresponden a un único nivel o a varios (CAPOTE et al., 1981, VILLASECA, 1983).

Toda la Serie Inferior ha sido interpretada hasta ahora como un conjunto heterogéneo de carácter volcánico y volcanoclástico calcoalcalino (NAVIDAD y PEINADO, 1977) ligado a un borde continental que presenta facies desde subvolcánicas a detríticas y químicas. Recientemente VILLASECA (op.ct.) interpreta los gneises glandulares féficos como rocas miloníticas procedentes de la deformación de ortogneises glandulares y por lo tanto sin relación genética con los paragneises féficos y mármoles.

En contacto problemático con la Serie Inferior, y ocupando presumiblemente un nivel estratigráfico más alto (TORNOS, 1981) aparece la Serie Superior, descrita en detalle por CAPOTE y FERNANDEZ CASALS (1975). Esta Serie se distingue claramente de la anterior por ser químicamente menos féfica, por lo que los niveles más profundos están frecuentemente migmatizados, fenómeno que no ocurre en la Serie Inferior. Consiste en paragneises bandeados y glandulares con intercalaciones de paranfibolitas, rocas de silicatos cálcicos y mármoles, esquistos metapelíticos y micacitas con anfibolitas a techo, un nivel característico de gneises glandulares (gneis Berzosa, quizás equivalente al Ollo de Sapo) y encima pizarras y cuarcitas con pocas intercalaciones de rocas de silicatos cálcicos situadas directamente por debajo de la discordancia sárdica.

I.3.2.- Tectónica y metamorfismo hercínicos.

Aunque cada vez existen más datos que apuntan hacia la

existencia de etapas tecnometamórficas prehercínicas (FERNANDEZ CASALS, 1975, PEINADO y ALVARO, 1981, CASQUET y NAVIDAD, 1985), tradicionalmente se ha asimilado a la orogenia hercínica la deformación y metamorfismo existentes en el SCE. Se distinguen tres fases principales de carácter dúctil y otras posteriores y menores, de carácter dúctil - frágil, poco conocidas todavía.

La primera fase es poco visible en zonas profundas y corresponde a estructuras N-S de vergencia E y va asociada a un metamorfismo de presión intermedia de tipo Barroviense (FUSTER et al., 1974) durante el que se alcanzan condiciones de alto grado (condiciones máximas estimadas para esta etapa por VILLASECA, 1983, son de 700°C y 7.5 kb.). Ha sido datada por FERNANDEZ CASALS (1975) como Famenienense.

La segunda fase es coaxial con F₁, a la que oblitera casi totalmente. Es muy intensa y produce cabalgamientos intracorticales sinmetamórficos vergentes al E (CAPOTE et al., 1981) con generación de un metamorfismo de más baja presión ligado al desarrollo de un domo térmico (condiciones máximas 700-750°C y 4.5 kb., CASQUET y TORNOS, 1981, VILLASECA. op.ct., CASQUET y NAVIDAD, 1985) que produce fenómenos de anatexia locales. Ha sido datada como Postnamuriense y Prewestfaliense B (FERNANDEZ CASALS, op.ct.).

La tercera fase es retrovergente con respecto a las dos anteriores y por lo general produce estructuras mucho menos penetrativas. Lleva asociado un metamorfismo todavía de grado alto en zonas profundas y claramente retrógrado en los niveles estructurales más externos.

Dentro de la cuarta fase se han englobado diversos movimientos tardíos de carácter extensional (CASQUET et al., 1988) y que producen crociditas (TORNOS, op.ct.), pliegues de plano axial vertical de dirección muy variable y cizallas de dirección cercana a la Este-Oeste (CAPOTE, 1985), que están

ligadas a intrusiones graníticas o que enlazan con las de tipo dúctil frágil y frágil que se describen posteriormente. Existe asimismo una etapa de grandes pliegues y desgarres de dirección N-S ligados a la extensión tardía, cuya relación con la F₄ se desconoce (CASQUET, com.pers.).

I.3.3.- El magmatismo hercínico.

Los cuerpos graníticos son muy abundantes en el SCE y su proporción se incrementa hacia el Oeste, donde las rocas metamórficas llegan a formar grandes islotes rodeados por el conjunto granítico (e.g. Macizos de El Caloco y La Cañada). Estos granitos del Sistema Central Español constituyen un verdadero batolito en el sentido de COBBING et al., (1986). Este plutonismo hercínico del SCE abarca un gran lapso de tiempo (desde cerca del Namuriense a 275 m.a., IBARROLA et al., 1988) y en él se distinguen dos conjuntos ígneos claramente diferenciados. Por un lado unos granitoides anatócticos parautoctonos sincinemáticos y por otro granitos alóctonos de procedencia más profunda y mayor espectro composicional; para todos ellos se utiliza la terminología propuesta por FUSTER y VILLASECA (1988).

- El primer conjunto (Granitos G₀) lo integran pequeños cuerpos de leucogranitos heterogéneos, a veces de dos micas, que afloran dentro de los materiales metamórficos (granitos de Torrecaballeros, Los Remedios, VILLASECA, 1983, GONZALEZ DEL TANAGO y BELLIDO, 1982). Son granitoides de carácter autóctono a alóctono y van ligados a la anatexia supracrustal húmeda provocada durante el metamorfismo extremo de baja presión asociado a la fase 2 y cuyo máximo térmico llega a alcanzar hasta después de la F₃. Geoquímicamente son granitos muy evolucionados, peraluminicos y claramente asimilables a los de tipo "S" de CHAPPELL y WHITE (1974).
- Los granitoides alóctonos de procedencia profunda que forman la mayor parte de las rocas ígneas del S.C.E. (APARICIO et al., 1975, BRANDEBOURGIER et al., 1983, BRANDEBOURGIER,

1984, VILLASECA, 1985, IBARROLA et alt., 1988, FUSTER y VILLASECA, 1988). Estos granitos se pueden agrupar en cinco conjuntos cronológica y geoquímicamente diferenciables.

Las rocas más básicas son gabros (G_1), cuarzodioritas o granodioritas (G_2) metalumínicos que forman pequeños cuerpos intrusivos en las áreas metamórficas (e.g. La Cañada, Ventosilla) y más frecuentemente se encuentran como enclaves en las zonas de borde de otros tipos de granitoides. Geoquímicamente constituyen una serie cafémica en el sentido de DEBON y LEFORT (1983).

Las adamellititas (Grupo G_3), frecuentemente porfídicas, forman la mayor parte del batolito del SCE. Son rocas con tamaño de grano medio a grueso y tienen abundantes enclaves microgranudos oscuros. Presentan localmente una cierta estructuración, principalmente cerca de los contactos con el encajante metamórfico; ésta es de carácter fluidal, con direcciones predominantes N-S o tectónica (subsolidus), y relacionadas con el emplazamiento y deformación de los plutones durante las etapas tardías extensionales (CASQUET et alt., 1988). Geoquímicamente representan una tendencia peraluminica. Para este conjunto, BRANDEBOURGIER (1984) ha estimado unas condiciones de emplazamiento de unos 3-4 kb. y 650-700°C. Las dataciones recientes (IBARROLA et alt., 1988) indican una edad de 345 ± 26 a 310 ± 14 m.a.

Los granitos de grano grueso (Grupo G_4) forman macizos circunscritos de decenas de kilómetros cuadrados y paredes subverticales. Se caracterizan por ser cuerpos monótonos, subleuco a leucocráticos, con pocos enclaves y sin estructurar, aunque presentan formas elongadas según direcciones E-W probablemente relacionadas con la extensión tardía N-S (CASQUET et alt., 1988). Son de emplazamiento posterior al Grupo G_3 (305 ± 12 - 288 ± 5 m.a.) y geoquímicamente son rocas peraluminicas ricas en cuarzo. Las condiciones de

emplazamiento calculadas por distintos autores son bastante dispares; BRANDEBOURGUER (op.ct.) las estima en 2.5-3.5 kb y 680-720°C, datos muy discordantes con los de BELLIDO (1979, 1.7 kb. y 660°C).

Finalmente se distingue un conjunto de pequeños cuerpos de leucogranitos heterogéneos, frecuentemente de grano fino, que forman facies de cúpula en otros granitos más básicos (VILLASECA, 1985) o aparecen en pequeños plutones circunscritos de algunos km². Geoquímicamente son las rocas más evolucionadas del plutonismo alóctono del Guadarrama, con un carácter muy peraluminico que se manifiesta en la presencia de cordierita, andalucita, granate, turmalina y moscovita secundaria. Tienen edades cercanas a los 290 m.a. y presentan asociadas abundantes manifestaciones filonianas de tipo aplopegmatítico. Estos leucogranitos tienen una relación directa con los procesos metalogénicos perigraníticos del SCE (LOCUTURA y TORNOS, 1985, TORNOS y CASQUET, 1985a y b). La discusión de estos aspectos metalogénicos y la relación con los granitoides se realiza posteriormente en la Tercera Parte.

Recientemente se ha distinguido un conjunto de adamellitas porfídicas muy tardías y de afinidad monzonítica, (CASILLAS y PEINADO, 1988, IBARROLA et al., op.ct., 276±16 m.a.) que forman grandes cuerpos de dirección N-S y discordantes con los anteriores.

Rocas ígneas filonianas

Un rasgo muy importante del Guadarrama es la abundancia de haces de diques, con un espaciado bastante regular y recorrido kilométrico (HUERTAS, 1985), de dirección E-W dominante y N-S más escasa y que son posteriores a todo el conjunto granítico descrito previamente. Esta autora ha reconocido dos conjuntos, uno ácido y otro básico, de carácter calcoalcalino, entre los que parece existir cierta relación evolutiva. Los diques ácidos son leucogranitos a adamellitas muy peraluminicos (con

5301061796

andalucita, cordierita, granate), mientras que los básicos son microdioritas algo porfídicas. En relación con los primeros, y tal como se discute posteriormente, existen pequeños plutones de pórfidos de composición leucogranítica de desarrollo muy local. Finalmente hay un conjunto posterior e independiente, de dirección NE-SW y composición cuarzodiorítica a monzonítica representado por un haz filoniano que aflora en las cercanías de Alpedrete (HUERTAS, op.ct.).

De emplazamiento previo a estos diques parecen ser unos haces filonianos mas tempranos, y también de dirección E-W, formados por aplitas.

I.3.4.- La tectónica frágil tardi a posthercínica.

Con posterioridad a la deformación dúctil hercínica comienza la intrusión de granitoides en la corteza superior en relación con procesos de deformación extensional poco conocidos hoy día, pero que parecen evolucionar gradualmente desde esencialmente dúctiles a dúctil-frágiles y frágiles. Los estudios sobre la tectónica postparoxismal tardía y su relación con granitos y mineralizaciones del Sistema Central Español son por el momento escasos (GONZALEZ UBANELL, 1981a y b, LOCUTURA y TORNOS, 1985, CAPOTE et al., 1986, CASQUET et al., 1988). Estas se agrupan en dos eventos principales, de carácter dúctil-frágil y frágil respectivamente.

La deformación dúctil-frágil ha sido reconocida por diversos autores en el dominio profundo del Sistema Central (APARICIO y BELLIDO, 1978, MARTIN ESCORZA, 1982, DOBLAS et al., 1983, TORNOS y CASQUET, 1984, CAPOTE et al., 1986) y parece corresponder a un proceso complejo extensional con el que se relaciona la intrusión de los cuerpos ígneos (CASQUET et al., op.ct.), fundamentalmente los granitos, leucogranitos, adamellitas tardías y diques. La deformación se manifiesta predominantemente en la aparición de bandas de dirección 80° a 120° y buzamientos variables al N y S con secuencias complejas

de movimiento, desde direccionales a normales. En menor grado se reconocen bandas de deformación de dirección N-S subverticales y con componente de desgarre. Ambos tipos de cizalla, así como los pliegues de gran radio N-S y E-W representan manifestaciones de una tectónica extensional que afecta a este sector del Sistema Central después de la F₃.

Esta pasa gradualmente a una deformación eminentemente frágil, que ha sido agrupada en un solo conjunto por CAPOTE et al. (1986), denominado etapa Hiendelaencina, y en el que engloban desgarres rellenos de cuarzo con dirección 20-30° y 70-100° por similitud con las mineralizadas en plata de este lugar (VICENTE et al., 1986). Sin embargo, el modelo parece ser mucho más complejo que el definido por estos autores ya que los múltiples filones de cuarzo y barita mineralizados del Sistema Central parecen estar asociados a un largo proceso que implica varias etapas independientes (GONZALEZ UBANELL, op.ct., LOCUTURA y TORNOS, op.ct., CUADRO I). Finalmente, parte de las fracturas citadas han sido removilizadas durante la orogenia alpina.

I.3.5.- Aspectos metalogénicos generales del Sistema Central.

En relación con la tectónica dúctil-frágil y frágil del SCE, tiene lugar una intensa circulación convectiva de fluidos que genera diversos tipos de mineralizaciones hidrotermales, (LOCUTURA y TORNOS, 1985). Según el modelo propuesto la evolución metalogénica tardihercínica del Sistema Central abarca un considerable lapso de tiempo desde el emplazamiento de los granitos G4 hasta, al menos, el Autuniense. No parecen existir mineralizaciones de importancia ligadas al magmatismo previo a G4; solo algunas pegmatitas con W-Sn-Be (Ta-Nb-P..) parecen estar asociadas al magmatismo anatéctico del grupo G₀.

Durante la época tardihercínica se superponen, a veces en el mismo punto, distintos tipos de mineralizaciones cuyas características están condicionadas por la tectónica y la composición. Las mineralizaciones se pueden agrupar (LOCUTURA y

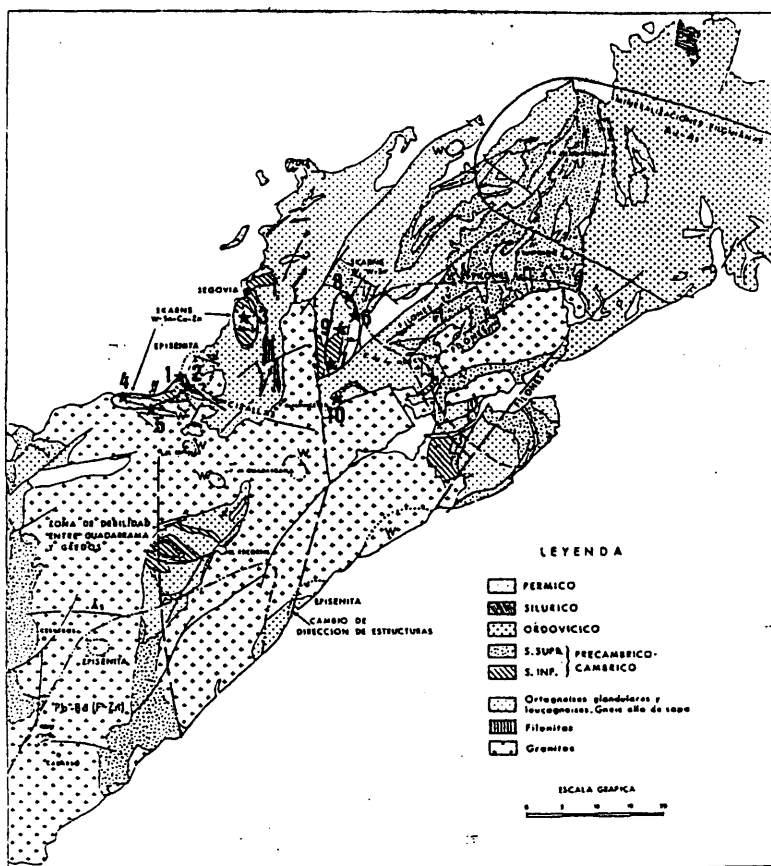


FIG.2.- Principales áreas mineralizadas del sector medio del Sistema Central Español (de LOCUTURA y TORNOS, 1985), con situación de los principales skarns. (1) Almadenes, (2) Mondalíz, (3) Área de Revenga, (4) La Cabeza, (5) El Caloco, (6) Carro del Diablo, (7) Cotos, 8) Artífuelo, (9) Pájaros, (10) Valdemartín.

TORNOS, op.ct.) en varias asociaciones determinantes, tales como:

- * Mineralizaciones directamente ligadas a la intrusión de leucogranitos y pórfidos graníticos que muestran cierta zonación periplutónica alrededor de éstos. Los filones intragraníticos o en sus cercanías quedan condicionados por el campo de esfuerzos generado durante la intrusión, mientras que los más externos ya poseen directrices regionales. Los tipos fundamentales son:
 - Greisenes con Sn (con fuerte control estructural).
 - Haces filonianos y filones con Sn y a veces W
 - Filones con W-Sn (Cu-Mo-As-Bi)
 - Filones y chimeneas hidrotermales con As (Cu-Zn-Sn-W-Bi-Ag)
 - Skarns con W-Sn, W, Fe-(Sn), Zn-Cu-Sn-W (Bi-Ag).
- * Mineralizaciones asociadas a actividad hidrotermal generalizada y que no guardan relación espacial directa con los granitos.
 - Episienitas con Cu (Sn-W-Zn-Bi-Pb).
 - Cizallas con Cu (Zn-W).
 - Filones de Cu (Pb-Zn-As-W-Sn-Bi).
 - Filones con Pb-Zn (Cu-Bi-Pb-As-Co-Ag).
 - Filones de Pb-Zn-Ba-F (Cu).
 - Filones de Ag-Au (Sb-As-Zn-Bi-Cu).

Los dos últimos representan los últimos estadios de la actividad hidrotermal tardihercínica, con características ya de tipo epitermal (MARTINEZ FRIAS et al., 1987) y mezcla local con aguas meteóricas oxidantes (LOCUTURA y TORNOS, 1988) en un ambiente tectónico de zócalo-cobertera. La FIG.2 muestra un esquema de la distribución espacial de las principales mineralizaciones del Sistema Central Español y la situación de los skarns objeto del presente estudio, mientras que el CUADRO I indica esquemáticamente la evolución de las mineralizaciones hidrotermales en relación con la tectónica e intrusiones graníticas.

ETAPA TECTONICA	ACTIVIDAD IGNEA	MINERALIZACIONES	EDAD M.a.	DIRECCIONES	EJEMPLOS
* Procesos relacionados con el metamorfismo					
	Granitoides anatócticos	Skarns bimetasomáticos (Zn-Pb, W) Pegmatitas Sn-W-Be (Ta-Nb-P)			Riaza, Pinuencar Cerro San Pedro
* Procesos relacionados con granitoides alóctonos (345 - 270 m.a.)					
- EXTENSION	Granitos grano grueso	Filones W-Sn (Cu-Mo-As-Bi)	310-305		
	Leucogranitos	Filones y pipas As (Cu-Zn-Sn-W-Bi-Ag) Skarns W-Sn y W	290-287 275	NE-SW N-S	Cabeza Lijar, Cabrera Rascafria, Miraflores Carro Diablo, Cotos
	Adamellitas tardías Diabasas Diques de pórfido y stocks leucogranitos	Greisenes W-Sn Filones W-Sn (Cu-Mo-As-Bi) Filones As (Cu-Zn-Sn-W-Bi-Ag) Skarns polimetálicos (Zn-Cu-Sn-W)	<280 283±13	NW-SE " "	Navalcubilla, Guadalix Navalcubilla Guadalix Almadenes
- Etapa semigrabens Vulcanismo básico					
Prmico					
* Procesos sin relación aparente con actividad ignea (280 - 2007 m.a.)					
- Extensión		Episitenitas Cu (Sn-W-Zn-Bi-Pb) Cizallas Cu (Zn-W)		MNW-ESE NW-SE	Berrocal, Colmenarejo La Mina
		Filones Cu (Pb-Zn-As-W-Sn-Bi) Filones Pb-Zn (Cu-Bi-Sb-As-Co-Ag) Filones Ba-F (Pb-Zn) Filones Ag-Au (Sb-As-Zn-Bi-Cu)		NNE-SSW MNW-ESE NE-SW	La Cabrera Gargantilla Colmenar Arroyo Hiendelaencina
- Etapa semigrabens Prmico					
			Autun. medio		

CUADRO I.- Esquema evolutivo simplificado de las mineralizaciones hidrotermales tardihercínicas del Sistema Central Español en relación con la actividad ignea y la tectónica. Basado fundamentalmente en LOCUTURA y TORNOS (1985), con datos de CAPOTE et al. (1986) y CASQUET et al. (1988).

II.- LOS SKARNS. CONCEPTOS GENERALES.

II.1.- DEFINICION Y TIPOS DE SKARN.

Las definiciones existentes son diversas (e.g. ZHARIKOV, 1970, BURT, 1972a, EINAUDI et al., 1981) aunque todas ellas tienden a resaltar que lo fundamental en un skarn es la existencia de una sustitución metasomática de una roca por un fluido en desequilibrio con ella. En general se consideran como skarns a aquellas rocas formadas mayoritariamente por silicatos de Ca, Mg y/o Fe (Al y Mn en menor proporción) con cantidades más accesorias de óxidos y sulfuros fruto del reemplazamiento hidrotermal de rocas previas ricas en calcio y/o magnesio (EINAUDI et al., op.ct.). Las rocas sustituidas son generalmente carbonatadas (calizas, dolomías) o rocas ígneas ricas en calcio (rocas básicas y ultrabásicas), aunque en relación con éstas también pueden ser reemplazadas otras rocas tales como rocas ígneas ácidas o metamórficas (EINAUDI y BURT, 1982, MEINERT, 1983). ROSE y BURT (1979) añaden que el skarn es un conjunto litológico, generalmente zonado, de grano grueso y formado por silicatos de Ca y Mg, a menudo ricos en Fe. El término "skarn" proviene del sueco y es el término coloquial con el que los mineros se referían a la ganga calcosilicatada que acompañaba a la mineralización de magnetita en las minas de Kiruna. Las mineralizaciones de tipo skarn se han denominado de múltiples modos, tales como yacimiento de contacto, contacto metamórfico, metasomático de contacto, neumatolítico de contacto, metamórfico hidrotermal, pirometasomático e ígneo metamórfico (BURT, 1977).

Con el fin de adoptar una terminología clara, la clasificación usada se basa en la de los autores soviéticos por ser en su mayor parte la original y la que mejor se adapta a las distintas situaciones (ZHARIKOV, 1970). Es práctica habitual emplear el término skarn para aquellos casos (los más importantes metalogénicamente) en los que los fluidos

metasomáticos están relacionados con actividad ígnea, en detrimento de los skarns (generalmente estériles) ligados al metamorfismo regional. Estos últimos presentan paragénesis y texturas muy similares a los del primer tipo por lo que su discriminación en muchos casos es difícil.

Por ello, la división se basa fundamentalmente en su relación con la fuente de fluidos. Si el metasomatismo está relacionado con un metamorfismo regional (habitualmente de grado medio y alto), la roca se denomina skarn de reacción o bimetasomático (KORZHINSKII, 1970), mientras que si la roca está relacionada con procesos térmicos asociados a intrusiones ígneas, se denomina skarn s.s. Los primeros están ligados a procesos metasomáticos de tipo difusivo y suelen generarse durante el metamorfismo aloquímico de rocas carbonatadas impuras; si no existe este metasomatismo la roca conserva un grano fino y bandeado característico (roca de silicatos cálcicos, RSC o skarnoide). La existencia o no de este metasomatismo suele ser difícil de demostrar. Los rasgos discriminatorios fundamentales suelen ser (ZHARIKOV, op.ct., KIEU DONG, 1969, NEWBERRY y SWANSON, 1986):

- Con respecto a las rocas de silicatos cálcicos:
 - * Tamaño de grano algo superior al de las RSC (≥ 1 mm.).
 - * Zonación de pequeña entidad y generalmente concéntrica alrededor de las rocas más ricas en Ca y/o Mg.
 - * Mineralogía característica de los skarns (granate, idocrasa, ...) en las zonas más internas.
- Con respecto a los skarns s.s
 - * Tamaño de grano algo inferior.
 - * Contenidos generalmente muy inferiores en Mn y Fe.
 - * Ausencia casi generalizada de mineralización apreciable.
 - * La alteración retrógrada tiene muy poca importancia volumétrica.
 - * Asociaciones paragenéticas compatibles con el entorno metamórfico.

- * Sin relación espacial con rocas ígneas.
- * Generalmente presentan poco desarrollo y zonación a pequeña escala.

Aunque los skarns de reacción no suelen estar mineralizados, localmente pueden dar concentraciones de interés económico (DICK y HODGSON, 1982, NEWBERRY et al., 1986, dentro del Sistema Central, Zn-Pb en Riaza y W en el Cerro de Piñuecar, CASQUET y FDEZ. CASALS, 1981, LOCUTURA y TORNOS, 1985)

Dentro del caso de los skarns s.s en relación con rocas ígneas, existen dos términos de definición clara y límites imprecisos. Por un lado el exoskarn, instalado sobre la propia roca de caja de la intrusión, y por otro el endoskarn, desarrollado sobre la roca intrusiva. Este está relacionado con fenómenos siempre postmagmáticos, con infiltración o difusión de componentes característicos (generalmente Ca y/o Mg) en relación con su liberación en el exoskarn adyacente (KHORZINSKII, 1970).

El exoskarn, que es el caso más habitual, se clasifica de diferentes modos dependiendo de la composición original del protolito y la del skarn. Los tipos de exoskarn más comunes son:

- Exoskarn calcico desarrollado sobre mármoles mayoritariamente calcíticos o RSC y caracterizado por el desarrollo de una mineralogía progradada mayoritariamente cálcica (granate, piroxeno). Por lo general estos minerales están asimismo enriquecidos en Fe y más accesoriamente en Al y Mn.
- Exoskarn magnésico de carácter mucho más restringido, aparece casi exclusivamente desarrollado sobre mármoles dolomíticos o raramente magnesitas, mostrando una mineralogía rica en Mg (diopsido, forsterita, espinela, flogopita, ... son minerales característicos).
- Aunque los mármoles calcíticos y dolomíticos, así como las rocas carbonatadas impuras y sus equivalentes metamórficos son los protolitos habituales, también se han descrito skarns desarrollados sobre otras litologías como esquistos (Van der

	PROTOLITO	ASOCIACION PROGRADA (Zonación)	ASOCIACION RETROGRADA	METALES PRINCIPALES	REFERENCIAS
SKARN MAGNESICO	dolomías calizas	fo,gr,px, mont,fluob, per,sp,hum	ser,tr,flog, hum,bt,lud, br,cc,mg,fluo, do,Q,czo-ep	Fe,Sn(W) Be,B,REE...	SMIRNOV (1976) ZHARIKOV (1970)
SKARN CALCICO	calizas	cc/wo/di/gros cc/gr,px id,esf	act-tr-horn, czo-ep,cl,ilv, bt,preh,cc, fluo	Fe,W,Cu,Mo, Zn-Pb,Sn-W	EINAUDI et alt. (1980) EINAUDI y BURT (1982)
PERISKARN	esquistos, gneises, rocas volcánicas, rocas ígneas	(cl)/anf/px/gr (bt) FK,plag,Q,ep, esf	anf,ep,cl	Mineralización rara	Van MARCKE (1983)
ENDOSKARN	rocas ígneas	Gr/anf/px/gr FK,plag,Q,ep, escap,esf	anf,ep,cl	Fe	KALAYJDIAN (1983)

CUADRO II.- Asociaciones características de los skarns calcicos, magnésicos, endoskarns y periskarns; las zonaciones descritas son las más comunes. Basado en SMIRNOV (1982).

MARCKE, 1983), rocas volcánicas y plutónicas básicas (CASQUET, 1980, JACKSON et al., 1982, MEINERT, 1984, Van der MARCKE y VERKAEREN, 1985) y gneises (CASQUET y TORNOS, 1984). Incluso ATKINSON y EINAUDI (1978) y KWAK (1978) citan la importancia de la presencia de niveles silíceos intercalados para la aparición de skarns mineralizados. Estas rocas, no generadoras de los fluidos metasomáticos (a diferencia del endoskarn), se agrupan bajo el término periskarn. Este suele estar relacionado con procesos asociados al metasomatismo producido por la alteración hidrotermal de rocas carbonatadas o silicoaluminicas cercanas y generando asociaciones típicas de skarn. También ha sido localmente denominado endoskarn, skarn silicatado (SMIRNOV, 1976) o skarnoide (Van der MARCKE, 1983).

- Aposkarn: Como tal se entiende la alteración metasomática retrógrada caracterizada por la presencia de minerales hidratados y desarrollada sobre el skarn temprano. Su mineralogía característica suele ser con anfíboles, epidotas, cloritas,... acompañados de la mayor parte de la mineralización.

Finalmente como skarns también se han clasificado aquellas rocas metasomáticas desarrolladas por transformación (autometasomática?) de rocas básicas y ultrabásicas (rodingitas o skarns autorreaccionales).

Quizás con una simplificación excesiva, generalmente se tiende a presentar un modelo (ZHARIKOV, 1970, SMIRNOV, 1976, EINAUDI et al., 1981, EINAUDI y BURT, 1982) en el que sobre un protolito cálcico se desarrolla un skarn cálcico y sobre uno dolomítico uno magnésico. Sin embargo el modelo no parece tan simple, ya que no es extraño el desarrollo de skarns de evolución compleja (e.g., Costabona, GUY, 1979).

II.2.- ASPECTOS DETERMINANTES DE LA NATURALEZA DE UN SKARN.

Las diferencias mineralógicas entre los distintos skarns se suelen atribuir a cuatro rasgos fundamentales y determinantes de

las condiciones fisicoquímicas que definen la evolución de éste (ZHARIKOV, 1970, EINAUDI et alt., op.ct., NOKLEBERG, 1981, MEINERT, 1983, NEWBERRY y EINAUDI, 1981, CASQUET y TORNOS, 1989):

- Composición del protolito.
- Condiciones de presión (litostática e hidrostática) y temperatura.
- Composición del magma con el que se relaciona el fluido y que provoca la anomalía térmica.
- Características del fluido, condicionadas en su mayor parte por los otros tres parámetros.

Mientras que la composición del granito y protolito son fijas, no lo es la del fluido, que responde a todas las variaciones del medio y que hacer variar progresivamente los coeficientes de reparto de los solutos en cada momento de su evolución. Mediante estudios locales (EINAUDI et alt., 1981, MEINERT, 1983) se ha observado la estrecha relación entre la composición de la fase fluída en equilibrio con la roca ígnea y/o el skarn y la mineralogía de éste último.

La circulación del fluido a favor de un gradiente (de presión, temperatura o de composición de la fase fluída) define el desarrollo geométrico de los cuerpos skarnificados. Estos están condicionados por lo general por las vías preferentes de circulación hidrotermal (planos de anisotropía tales como contactos litológicos, fracturas, charnelas pliegues, planos menores...). Son estos lugares de fuerte gradiente de presión (vg.- fracturas en el Gouttier Veronique, Salau, AUTRAN et alt., 1980, LEDUC y AUTRAN, 1987) donde la alteración metasomática polifásica es mayor y donde, por lo tanto, existen mayores probabilidades de mineralización.

II.3.- CLASIFICACION DE LOS SKARNS.

Los skarns han sido clasificados tipológicamente al menos de tres maneras diferentes. Por un lado la clasificación más

antigua basada en la mineralogía del skarn (ZHARIKOV, 1970, SMIRNOV, 1976), por otro, según su morfología, y finalmente, la clasificación más reciente, en base al metal o metales asociados (EINAUDI et al., 1981, EINAUDI y BURT, 1982, MEINERT, 1983) con implicaciones geotectónicas o de condiciones de formación.

- a) Para ROSE y BURT (1979) lo característico de un skarn no es el metal económicamente interesante o la relación con una intrusión, sino la ganga, que forma la mayor parte del skarn. La paragénesis de ésta es la respuesta a la composición del fluido, la fuente y el medio de formación. Esta idea, que sustenta la de los autores soviéticos (e.g.- ZHARIKOV, 1970), permite clasificar los skarns de una manera rápida y exacta. Así, esta sencilla tipología aparece ya definida en la terminología de skarns, como skarns de tipo cálcico, magnésico o silicatado (periskarn), cada uno con su mineralogía precisa. Las asociaciones características de los distintos tipos se muestran en el CUADRO II.

ZHARIKOV (op.ct.) presenta una compleja tipología basada en las características de la ganga, tipos de alteración hidrotermal sobre rocas aluminicas asociadas y relación con la evolución tectonometamórfica del área. Esta clasificación está desarrollada básicamente para los skarns de tipo magnésico, a los que divide en base a su profundidad y relación con el magmatismo; los de tipo cálcico quedan englobados en un gran grupo.

- b) Una tipología morfológica en base a la situación del skarn y su relación con la roca ígnea es únicamente descriptiva de su forma de yacimiento (ZHARIKOV, 1970, KERRICK, 1977). Discrimina a los skarns como de tipo magmático (skarns desarrollados a favor del contacto roca ígnea-roca carbonatada), de tipo vena (sustituyendo a rocas carbonatadas a lo largo de fracturas) o de tipo metamórfico (a lo largo del contacto roca carbonatada-roca silicoaluminica). El hecho

de que los tres tipos pueden aparecer asociados en cualquier afloramiento (e.g.- Costabona, GUITARD y LAFITTE, 1966) resta valor a esta clasificación como de tipo global, aunque es de gran utilidad para la definición de morfologías a escala local.

- c) Clasificación según el metal o metales asociados. Los skarns son excelentes metalotectos para una gran variedad de mineralizaciones tanto metálicas como de tipo industrial. Son primera fuente de W y de mayor importancia para Fe, Cu, Zn y Mo, así como para asbestos, talco, wollastonita... También se extraen Co, Au, Ag, Pb, Bi, Pt, U, Th, Sn, Be, B y grafito, flogopita y fluorita. Excepto Cr, Sb y Hg (SMIRNOV, 1976) todos los demás metales pueden ser localizados en un skarn. Esta gran importancia metalogénica ha llevado inicialmente a ZHARIKOV (1970) y posteriormente a EINAUDI et al. (1981) a considerar el o los metales explotados como base para una clasificación. Ya que muchas veces la mineralogía de interés económico está supeditada a un control litológico fuerte de la ganga, esta clasificación superpuesta a la base cálcica, magnésica o silicatada del skarn, permite definir éste adecuadamente.

La completa clasificación de ZHARIKOV (op.ct.) engloba a los skarns en varios tipos de mineralización, Fe, Cu, o, Zn-Pb, W, U y minerales industriales, (flogopita, boratos), todos ellos a su vez con diversas asociaciones. La tipología posterior de EINAUDI et al. (op.ct., CUADRO III), clasifica los skarns más comunes en seis grandes tipos, W (Mo), Fe (Au), Cu, Sn (W), Pb-Zn y Mo. Fuera de estas clasificaciones quedan algunos tipos, ya más raros, como los de Au, C, Ba, Pt, REE, Be,... (KNOPF, 1933, 1942, en MEINERT, 1983, SMIRNOV, 1976).

Finalmente, MEINERT (op.ct.) adopta la misma tipología que EINAUDI et al. (op.ct.), aunque para él el tipo de skarn

	Fe(-Ca)	Fe(-Mg)	W(-Ca) (reducido)	W(-Ca) (oxidado)	Cu(-Ca)	Zn-Pb(-Ca)	Mo(-Ca)	Sn(-Ca)	Sn(-Mg)
ASOCIACION METALICA	Fe (Cu, Co, Au)	Fe (Cu, Zn)	W (Fe, Bi)	W (Fe, Bi)	Cu (Mo, W, Zn)	Zn, Pb, Ag (Mo, W)	Mo, W (Cu, Bi, Zn)	Sn, F, W (Be, Zn)	Sn, F (Be, B)
ROCAS IGNEAS ASOCIADAS	Gabro a granodiorita	Granodiorita a granito	Granodiorita a granito	Granodiorita a granito	Granodiorita a adamellita	Granodiorita a granito	Adamellita a granito	Granito	Granito
ALT. HIDROTHERMAL ROCA IGNEA	Feldspatiz. Endoskarn	Poco endosk. Propilit.	Endoskarn frecuente	Endoskarn frecuente	Alt. potásica Raro endosk.	Endoskarn frecuente	Alt. potásica	Greisen	Greisen
MINERALOGIA PROGRADA	gr, px, ep, mt	fo, cc, sp, di, mt	px>gr	gr>px	gr, px, wo	px, gr, id, bust	px, gr, Q	gr, id, dat, damb, malay	sp, di, fo flog, hum
MINERALOGIA RETROGRADA	anf, cl, ilv	anf, hum, serp, flog	bt, plag, anf, cl	ep, anf, cl	anf, cl	anf, ilv, cl, ep	anf, cl	anf, cl, tur, fluo	fluob, tr fluo, cc, flog
MINERALES METALICOS	mt, cpy, py, po, S-As-Co	mt, py, cpy, sph, po	sch, po, py, mt, bm	sch, py, mt, bm	cpy, bn, py, mt	sph, gal, cpy, apy	mo, sch, bm, py, cpy	cs, apy, st, po, sch	cs, apy, po, st, sph

CUADRO III. - Clasificación de skarns en base a los principales metales de interés económico. Basado y sintetizado de EINAUDI et al. (1981). EINAUDI y BURT (1982), MEINERT (1983) y NEWBERRY (1983).

depende mayoritariamente del encuadre geotectónico y del tipo de magma; en menor grado puede haber pequeñas variaciones locales motivadas por las características de las disoluciones, composición de la roca de caja y protolito.

Mientras que la clasificación general es a todas luces válida, la clasificación geotectónica posterior parece más discutible. El desarrollo del modelo en áreas circumpacíficas, con dominios tectónicos de tipo margen andino o arco-isla hace que en orógenos diferentes, por ejemplo de tipo hercínico, o a escalas locales ésta no sea tan preciso (TORNOS y CASQUET, 1985b, CASQUET y TORNOS, 1989). Así, parece que el tipo de skarn está fundamentalmente definido por la presión, la composición del protolito y la del magma más que el encuadre geotectónico de éste último. Estos aspectos se tratarán posteriormente en las conclusiones generales (Tercera Parte).

II.4.- EVOLUCION TEMPORAL Y ESPACIAL DE LOS SKARNS

Pese a las diferencias de todo tipo que se observan de un skarn a otro, en todos los casos se observan unas pautas evolutivas comunes que se pueden resumir en cinco etapas (BURT, 1977, EINAUDI et al., 1981):

- Intrusión de rocas fundamentalmente intermedias a ácidas a profundidades relativamente someras de la corteza terrestre. Los skarns desarrollados a grandes profundidades son raros y se caracterizan por desarrollar cuerpos verticales y de pequeño tamaño, con poco aposkarn y ligados a metamorfismo de contacto de gran desarrollo. Los generados a baja presión son de mayor tamaño, desarrollo mucho más irregular y ligados a metamorfismo de contacto de menor extensión (MEINERT, 1983).
- Metamorfismo de contacto isoquímico del encajante por una intrusión ígnea. No hay aporte de fluidos en esta etapa, pero suele existir una variación isotópica y preparación física de la roca con formación de corneanas de contacto (comportamiento frágil), tectonización y por lo tanto una fracturación de la roca. Este proceso está tanto más desarrollado contra menor es

la profundidad de la intrusión. El incremento rápido de la temperatura llega a recrystalizar la asociación y producir nuevas paragénesis isoquímicas de contacto que dependen de la presión, temperatura y fluido intersticial. Las actividades de los solutos en el fluido son bajas y por lo tanto las asociaciones de esta etapa suelen ser poco características (JOHNSON y NORTON, 1985). En el caso de alternancias composicionales se pueden llegar a formar skarns reaccionales similares a los de metamorfismo regional (e.g.- calizas barregienses del Devónico de los Pirineos, ZWART, 1979).

- Metasomatismo de alta temperatura (skarn s.s.) por acción de fluidos exsueles del magma (fluidos ígneos) variablemente mezclados con otros puestos en circulación por la anomalía térmica (fluidos metamórficos o metóricos) a favor de planos preferentes y otras zonas permeables, transformando las rocas reactivas (protolitos) en un nuevo conjunto mineralógico en equilibrio con este fluido. El fluido original se va haciendo progresivamente más básico, con pérdida de SiO₂, Fe y en menor grado Al, Mn y metálicos, a la vez que gana Ca, Mg y CO₂, generándose un conjunto de zonas metasomáticas simultáneas (capítulo II.5) con crecimiento de nuevos minerales. Este proceso se produce a temperaturas entre los 650 y 350°C, dependientes de la distancia a la roca ígnea con un zonado característico (en los skarns cálcicos) de

intrusión/Gr/Px/Wo/mármol

- Metasomatismo de baja temperatura. La temperatura progresivamente decreciente (<400°C, JOHNSON y NORTON, 1985), junto con la mayor influencia de aguas meteóricas profundas (EINAUDI et al., 1980) o superficiales (BOWMAN et al., 1987) hace que las paragénesis iniciales se desestabilicen produciendo una retrogradación a paragénesis más hidratadas y estables a menor temperatura (apokarn). Este apokarn suele tener un control estructural más nítido que la etapa previa y suele presentar un mayor contenido en Fe frente a un descenso

relativo del Ca y Mg con respecto al de alta temperatura. Sus minerales característicos son los anfíboles, epidotas, micas y cloritas y a él suele estar ligado el desarrollo de la mineralización. Localmente las asociaciones hidratadas sustituyen directamente al protolito y por lo tanto no son estrictamente una asociación retrógrada (e.g.- Cantung, BOWMAN et al., 1985).

- Alteración hidrotermal tardía, en relación con fracturación póstuma. Esta etapa removiliza los metálicos previos y los redeposita en relación con gangas hidrotermales (cuarzo, calcita, barita...). Suele estar relacionada con ebullición de fluidos a baja profundidad (<300°C).

Ciertos autores (e.g.- DICK y HODGDSON, 1982) no aceptan esta zonación temporal, proponiendo que las tres etapas principales son sincrónicas y el paso de skarn anhidro a hidratado es debido a variaciones en la actividad del Ca con respecto a otros elementos en disolución.

PRIMERA PARTE
LA MINERALIZACION DE CERRO DE ALMADENES

I.- INTRODUCCION

I.1.- ASPECTOS GEOGRAFICOS E HISTORICOS DEL YACIMIENTO

El depósito de Cerro de Almadenes se encuentra situado en las inmediaciones del cerro del mismo nombre, en el término municipal de Otero de Herreros (Segovia), a un km. al W del núcleo urbano. La situación de las labores principales es (coordenadas UTM):

X= 396.7 - 397.2

Y= 4518.8 - 4519.3

en la Hoja 1/50.000 número 507 (El Espinar).

Morfológicamente la zona se localiza en la penillanura norte del Sistema Central Español, y el indicio está muy cerca de los recubrimientos sedimentarios cretácicos y terciarios de la cuenca del Duero, que fosilizan la prolongación NW del área mineralizada.

La mina como tal ha sufrido diversas épocas de explotación de desarrollo irregular. Los primeros datos que existen a este respecto son de la época de Trajano y Augusto, de cuya época se han encontrado monedas y diversos objetos de barro (CORTAZAR, 1890, LACASA, 1922). A esta etapa pertenecen la mayor parte de las labores existentes (se han detectado por sondeos hasta 3 niveles de galerías), las escombreras (unos 30.000 m³) y sobre todo unos grandes escoriales que llegaron a tener 250.000 m³ de volumen (LACASA, op.ct), gran parte de los cuales han sido utilizados recientemente como áridos. Esta gran explotación estaría posiblemente orientada a la extracción de Cu-Zn-Ag?. No se tienen datos de nuevas labores hasta el s.XVII, aunque la misma toponimia local (Cerro de Almadenes, las Minas), sugiere una cierta actividad extractiva por los árabes. A partir de 1601 se suceden diversas concesiones de explotación para Ag y Cu que no llegan a fructificar (Minas Ntra. Sra. de los Remedios, Madre de Dios, S. Francisco y Sta. Catalina de Siena) y apenas alteran las labores romanas. De 1881 a 1882 se realizan ciertas

labores bajo la denominación de mina Vulcano, cerrando por falta de medios. En 1887 se extrae de la concesión La Española gran parte del escorial romano, usándose para losas de revestimiento. En 1905 se crea la Sociedad de las Minas de Cobre de Otero de Herreros, que durante ese año y 1906 realizan diversas calicatas y pocillos en el cerro de Almadenes (Mina Felipa). Llegan a una profundidad de unos 20 m. y recuperan los macizos y rellenos de la explotación romana. A su vez se recupera parte de las escombreras y mediante un estrío a mano se consiguen 220 tm. con leyes del 7 al 9% de Cu. La explotación fue cerrada finalmente por falta de recursos.

La compañía minera CHARTER ESPAÑA S.A. emprende en la década 1970-1980 una campaña previa de exploración y realiza una cartografía de detalle, geoquímica de suelos y sedimentos, geofísica (magnetometría, resistividades, polarización inducida y gravimetría) y 123 sondeos que llevan a la cubicación de un depósito de 2.66 millones de toneladas con 0.92% Cu, 1.89% Zn, 0.24% Sn, 0.13% WO₃ y 38 gr/t de Ag, habiéndose reconocido la mineralización hasta una profundidad de unos 600 m. Los ensayos mineralúrgicos han planteado problemas a la hora de poner en marcha la explotación del yacimiento. Actualmente pertenece a la compañía CISA, que persigue localizar nuevas reservas en el área.

1.2.- ASPECTOS GENERALES DE LA MINERALIZACION DE CERRO DE ALMADENES

El cuerpo mineralizado presenta una morfología de tipo lenticular con dirección NW-SE y un buzamiento de 45° al SO. Se encuentra situado en el contacto tectónico entre las facies de núcleo del macizo granítico de Otero (adamellitas no orientadas) y un conjunto de rocas de la Serie Inferior (paragneises félicos y mármoles) limitados a su vez por el SO por ortogneises glandulares y leucogneises metagraníticos (FIG.3). Entre los dos bloques más rígidos (ortogneises al SO y granito al NE) y a favor de la zona mas dúctil (paragneises félicos y mármoles) se

localiza una banda de cizalla (FIG.3, 6, 8 y 9) cuya evolución está íntimamente ligada al desarrollo de la mineralización. Los sucesivos pulsos tectónicos se manifiestan en la superposición de distintas asociaciones minerales progresivamente de más baja temperatura. Este conjunto de rocas muy deformadas se denomina Serie Verde (SV) por la coloración predominante que presentan sus litologías (TORNOS y CASQUET, 1984).

El cuerpo mineralizado, restringido casi exclusivamente a un skarn producto de la sustitución metasomática de los mármoles, se acuña lateralmente y en profundidad (SO) entre los ortogneises y granitos quedando entre ambos, bien rocas levemente mineralizadas de tipo ultramilonítico, similares a las observadas en la prolongación de la mineralización en superficie, o bien potentes cuerpos de brechas (R. MARTOS, com.pers.). La disposición general del yacimiento queda cortada por fracturas dextrales más tardías de dirección NNE-SSW y buzamiento de 75-80°W. Presentan un relleno filoniano de cuarzo, generalmente estéril, con potencias no superiores a los 5 m. Estas fracturas limitan el depósito por el SE, mientras que la prolongación W no se encuentra actualmente cerrada por los sondeos. Sin embargo, esta no debe ser muy extensa ya que se encuentra recubierta por la orla cretácica y los sedimentos terciarios del borde S de la Cuenca del Duero. La intensa tectónica alpina existente en el borde norte del SCE hace que probablemente la mineralización se desplace hacia otras posiciones.

La Serie Verde (SV) forma un cuerpo muy heterogéneo y lenticular, con una potencia de hasta 80 m. y compuesto en su mayor parte por un protolito relicto (mármoles y en menor grado rocas de silicatos cálcicos) junto con un skarn de alta temperatura (granatopiroxenitas) y baja temperatura (epidotitas y skarn anfibólico), y otras rocas hidrotermales (clorititas). Junto con estas rocas coexisten diversos tipos de tectonitas (milonitas, cataclasitas, brechas polimícticas...). A grandes

rasgos, y en corte geológico (FIG.7 y 8) se puede distinguir una Zona Superior (ZS), poco mineralizada, en contacto con los gneises, y compuesta fundamentalmente por mármoles, skarn de alta temperatura y epidotitas, y una Zona Inferior (ZI) en la que domina el aposkarn y clorititas. Las tectonitas se concentran en el contacto entre las Zonas Superior e Inferior y entre esta última y los granitos (FIG.6 a 10). La mineralización, de asociación muy compleja (W - Sn - Cu - Zn - (Bi - Ag)) se encuentra fundamentalmente restringida a los 0-20 m. de la Zona Inferior con máxima alteración y cerca del contacto con el granito, donde dominan ciertas facies del skarn anfibólico y las clorititas. Localmente se observan zonas a manera de entrantes cloritizadas con mineralización dentro del granito.

La alteración hidrotermal y tectónica no se restringe, como es lógico, exclusivamente a los mármoles. En los granitos, y en menor grado en los gneises, se desarrolla también una intensa alteración episienítica y ácida e incluso localmente cálcica (periskarn).

Todo este conjunto de rocas tectonizadas e hidrotermalizadas presenta muy malos afloramientos de superficie debido entre otros a su poca cohesión y gran alterabilidad y a la gran cantidad de labores y escombreras existentes. Esto hace que no se puedan observar muchas veces las relaciones entre las distintas etapas tectónicas y metasomáticas, las litologías originales y las relaciones entre las distintas facies.

I.3.- ANTECEDENTES E HIPOTESIS GENETICAS

Los primeras hipótesis científicas sobre el origen de la mineralización pertenecen a LACASA (1922), que propone para esta un origen ligado a "una inyección eruptiva sulfurada" ligada al granito. No existe ningún trabajo intermedio hasta la Tesis Doctoral de VINDEL (1980) sobre los yacimientos de la Sierra de Guadarrama. Esta autora realiza el primer estudio moderno de la

mineralización estableciendo los principales rasgos litológicos y metalogénicos de la misma. Para ella la mineralización de Otero de Herreros es un yacimiento de tipo mixto, en el que sobre un complejo volcanosedimentario de edad precámbrica y compuesto por andesitas, tobas, metagrauvacas, cineritas, brechas volcánicas, mármoles, cherts, anfibolitas y rocas de silicatos cálcicos, con mineralización de Cu-Zn-Pb se sobreimpone una alteración hidrotermal perigranítica con desarrollo de un skarn y clorititas con mineralización de W-Sn. Ambas etapas de mineralización están por lo tanto fuertemente separadas en el tiempo y pertenecen a procesos metalogénicos totalmente diferenciados.

Esta hipótesis previa es discutida por TORNOS y CASQUET (1984) que proponen para esta un origen exclusivamente ligado a la actividad hidrotermal tardi y postmagmática, rechazándose la existencia de la mineralización volcanosedimentaria. Posteriormente, el trabajo de BARBIER (1986) vuelve a establecer una secuencia metalogénica similar a la de VINDEL (op.ct.), en la que existiría una mineralización primaria ligada a lavas (Cu-Zn), posteriormente removilizada por el granito de Otero, que a su vez sería responsable de la mineralización de W y Sn.

I.4.- ENCUADRE GEOLOGICO.

El área cartografiada (FIG.6) está formada en su mayor parte por rocas graníticas y en menor grado pequeños afloramientos metamórficos, todo ello cortado por múltiples bandas de deformación y fracturas. Los afloramientos metamórficos de la zona SW pertenecen al macizo metamórfico de El Caloco, descrito por NAVIDAD y PEINADO (1977) y los del E y NE al gran conjunto metamórfico de la Sierra de Guadarrama descritos ambos por VILLASECA (1983). En todo el borde W las rocas metamórficas y plutónicas están cubiertas discordantemente por el Cretácico de la orla Norte del SCE, estudiado por ALONSO (1981), y compuesto por la Formación "Arenas y Arcillas de Segovia" (Turonense

Coniaciense) y el Grupo Superior Carbonatado.

I.4.1.- Las rocas graníticas

El conjunto granítico ocupa alrededor del 80% del área cartografiada y en él se han reconocido plutones graníticos de distinto significado y edad. La mayor parte está compuesto por el Granito de Otero, que ocupa toda la parte central; al N aflora el granito de El Berrocal y al S el pequeño cuerpo circunscrito de Navalcubilla. Los granitos de la Peña del Hombre aparecen en el área NE de la zona cartografiada; finalmente, al S del granito de Navalcubilla aparecen rocas graníticas pertenecientes a otros plutones no cartografiados (FIG. 3). Aunque se han reconocido fenómenos de metamorfismo de contacto de estos granitos sobre el encajante (formación de andalucita y posible cordierita), no se han observado fenómenos mineralógicos de metamorfismo térmico de granitos posteriores.

I.4.1.1.- El granito de Otero.

El macizo granítico de Otero es un cuerpo zonado y compuesto, muy modificado por las cizallas, con forma de "L" y con 25 km. de longitud por 10 de anchura al Sur y 1.5 al Norte. En el que se reconocen dos facies principales:

- Una de núcleo formado por una adamellita de grano medio y
 - Una zona de borde con carácter porfídico con diversos corredores de enclaves,
- siendo el contacto entre ambas zonas gradual y difícil de definir.

El núcleo está compuesto por adamellitas de grano medio a grueso (<3mm.), equigranulares y poco o nada no orientadas, con pocos enclaves xenolíticos (<5 cm.). Petrográficamente estos granitos de núcleo presentan plagioclasa (oligoclasa, An_{20-39}) subidiomorfa con zonado oscilatorio como mineral de cristalización temprana junto con feldespato potásico, localmente porfídico, más tardío en granos subido a alotriomorfos con pertitas en "strings". El cuarzo es anterior o

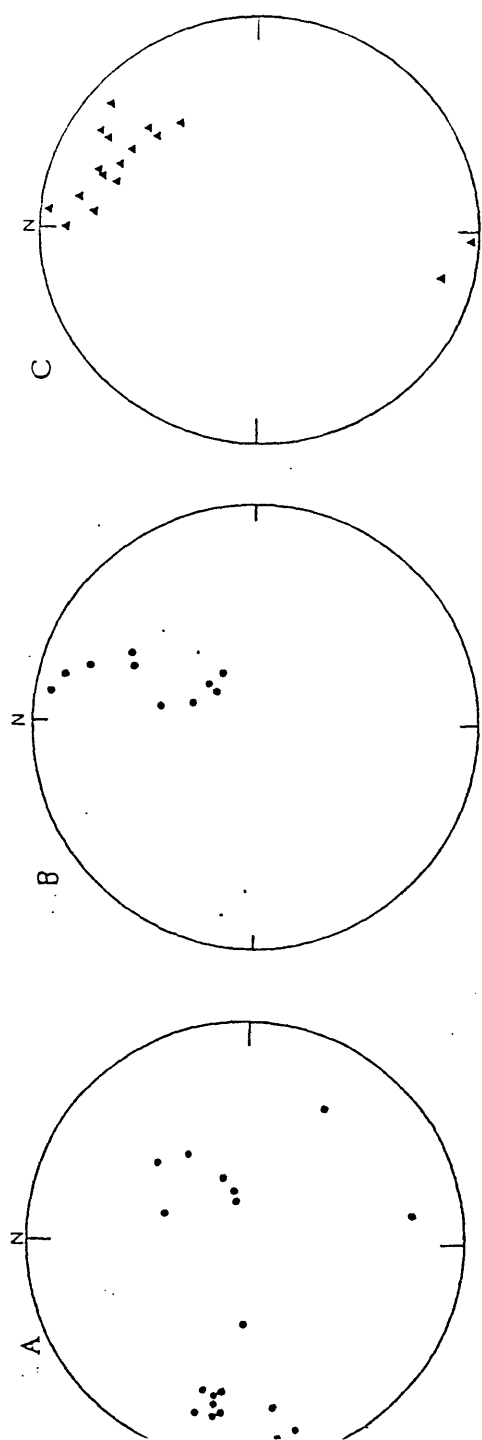


FIG. 4.- Proyecciones estereográficas equiangulares de polos de estructuras regionales. (A) Orientación de enclaves y fenocristales en la facies de borde del granito de Otero. (B) Planos de episenitas (Etapa I) (C) Zonas de cizalla (Etapa II).

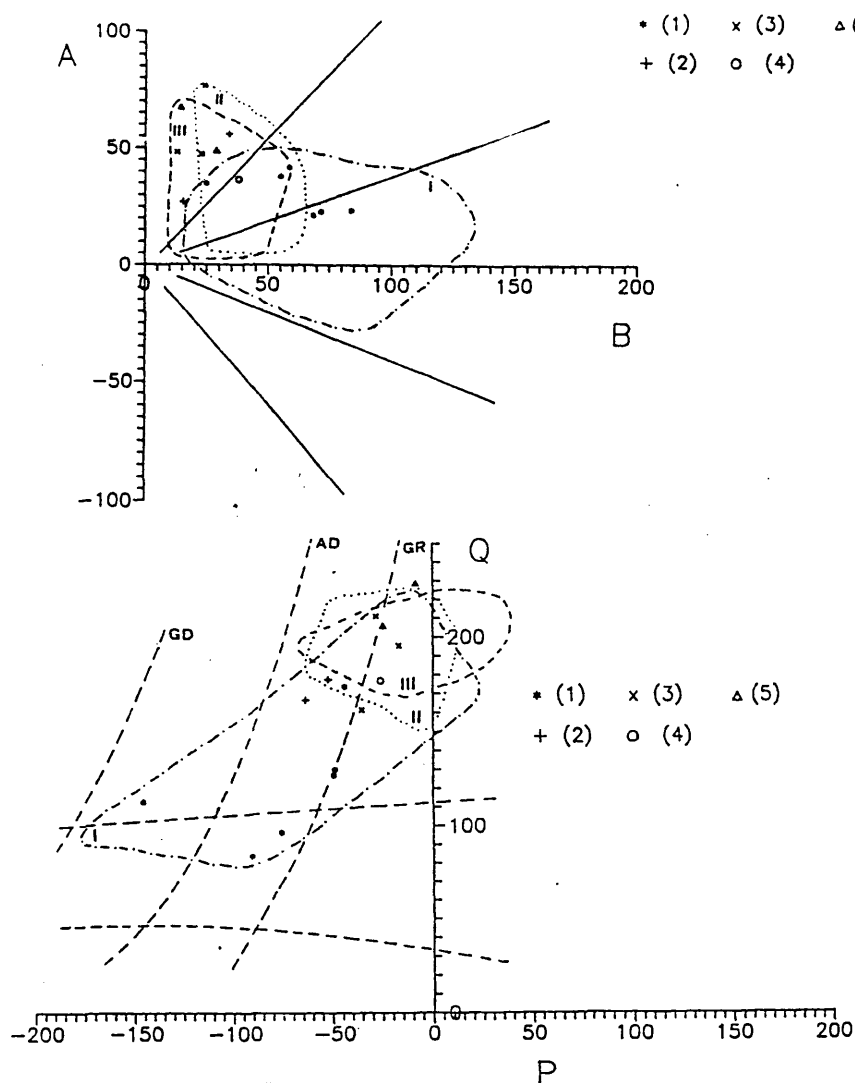


FIG. 5.- Proyección en los diagramas A-B (A) y Q-P (B) de DEBON y LEFORT (1983) de los granitos de la zona de Almadenes y Carro del Diablo en comparación con los granitoides del Sistema Central Español (Campos tomados de BRANDEBOURGIER, 1983). (1) Adamellita núcleo de Otero. (2) Granito de Navalcubilla (3) Granito de la Peña del Hombre (4) Granito del macizo de El Berrocal (5) Leucogranitos apicales del Carro del Diablo. (I): Campo de las adamellititas, Grupo G3 (II): Campo de los granitos de grano grueso, Grupo G4 (III): Campo de los leucogranitos de grano fino, Grupo G4.

sincrónico con el feldespato potásico y aparece en granos alotriomorfos de menor tamaño. La biotita es poco abundante, encontrándose en cristales idio a subidiomorfos tempranos y/o sincrónicos con la plagioclasa. Localmente se presenta algo alterada a clorita y/o moscovita, sin que se pueda precisar si esta alteración está ligada a las deformaciones tardías o es de carácter regional. Como accesorios se encuentran ilmenita, circón y apatito.

La facies de borde presenta bandas de enclaves elipsoidales, de tamaño hasta decamétrico, muy orientados y estructurados internamente. Estos enclaves presentan grano fino y son de composición cuarzodiorítica. Localmente se han reconocido ciertos enclaves de paragneises félicos y ortogneises glandulares. Los corredores se localizan, con una geometría no bien definida, dentro de las granodioritas y adamellititas porfídicas, formadas por fenocristales centimétricos (1-3 cm.) de ortosa, en una mesostasia de cuarzo, biotita (también orientada), algo de clinanfíbol desestabilizado a clorita y biotita, ortosa y plagioclasa (An_{20-30}). Ambos definen bandas discontinuas subparalelas al contacto con el encajante, siendo la orientación de las bandas muy variable y su disposición no corresponde a estructuras de tipo tectónico. En la FIG.4 se ha representado la proyección de varios de los planos (orientaciones de enclaves y de fenocristales). Estos no coinciden con las diferentes directrices estructurales definidas en el área, por lo que estas estructuras parecen ser de tipo intrusivo y relacionadas con un plutón cuyo emplazamiento fue probablemente de tipo diápirico (COBBING et al., 1986). Este plutón es intruido por el resto de los plutones del área y cortado por las cizallas y fracturas tardi a posthercínicas.

Los análisis geoquímicos realizados (Anal.1 y 2, ANEXO I), así como los publicados previamente (BRANDEBOURGUER, 1984) se proyectan dentro del campo definido de la Unidad Adamellítica (de tendencia aluminosa cálcica, BRANDEBOURGUER et al., 1983,

Grupo G3, FIG.5), con la que se correlacionan cartográfica y petrográficamente.

I.4.1.2.- El granito de El Berrocal.

El granito del Berrocal presenta una morfología elipsoidal de 1.5 por 2 km, estando parcialmente cubierto por los sedimentos cretácicos. Es similar a las facies de núcleo del de Otero, aunque se diferencia claramente de éste por el tipo de morfología que produce. Es un plutón sensiblemente homogéneo, de carácter adamellítico a granítico y algo más leucocrático que el de Otero; está afectado por las mismas estructuras tectónicas que el de Otero y localmente se observan diques de este granito cortando al primero, por lo que se supone que es posterior a éste.

Los análisis disponibles (Anal.3, ANEXO I, BRANDEBOURGUER, op.ct.) muestran (FIG.5) una situación intermedia entre las adamellititas (Grupo G3) y granitos de grano grueso (Grupo G4). Las características geológicas permiten incluirla dentro de los términos más evolucionados del primer conjunto.

I.4.1.3.- El plutón de Navalcubilla.

Al Sur del área cartografiada aflora un cuerpo granítico circunscrito de pequeño tamaño (1.2 km²) de forma triangular, alargado según dirección N-S y que se encuentra espacialmente relacionado con mineralizaciones hidrotermales. Presenta un contacto neto con los ortogneises y granitos previos, sin que se hayan podido observar en estos mineralogía característica de metamorfismo de contacto. La cartografía de detalle de este cuerpo parece indicar que en la zona SE y E los gneises encajantes se disponen sobre los granitos, mientras que en otras zonas los contactos parecen subverticales. La cartografía permite distinguir dos unidades diferentes:

- Una unidad de tipo porfídico, con color grisáceo característico, que domina en la parte central del plutón y que presenta una orientación de flujo constante definida por

fenocristales (feldespatos) y biotitas (dirección dominante 110-115°, buzamiento 50-60°N). Presenta pocos enclaves formados fundamentalmente por biotita y que tienen una forma elipsoidal y tamaño centimétrico; están orientados paralelamente al flujo general.

Esta unidad granítica presenta una zona de enfriamiento de borde con grano fino y 2-3 mt. de anchura que ha sido observada localmente en el contacto con los granitos y gneises encajantes y que pasa insensiblemente a la facies porfídica principal. Hacia el núcleo del cuerpo la matriz va adquiriendo progresivamente un tamaño de grano más grueso (hasta 5 mm.). Petrográficamente está caracterizado por la presencia de fenocristales de cuarzo globuloso (0.2-1 cm.) con bordes corroídos por la matriz, así como de plagioclasa (An_{10-30}), cordierita (localmente incluida en la plagioclasa), andalucita, glomérulos de biotita y muy poca microclina muy pertítica. La mesostasia está formada por cuarzo poligonal, feldespato potásico intersticial, biotita, plagioclasa, andalucita y muy poca sillimanita sustituida por andalucita. Los accesorios son relativamente abundantes y aparecen generalmente ligados a la biotita (apatito, circón, metamicticos, ilmenita, pirrotina). Petrográfica y geoquímicamente (Anal.46, ANEXO I) corresponde a un leucogranito porfídico biotítico, fuertemente peraluminico.

En relación directa con esta unidad porfídica aparecen diversos diques de pórfido (110-120°, potencia máxima 5 m), del que salen sin discontinuidad aparente. Presentan unas características petrográficas muy similares a las descritas por HUERTAS (1985) para el conjunto de los diques de pórfidos graníticos del Sistema Central. Aunque petrográficamente son muy similares a esta facies del granito, presentan un tamaño de grano más fino y a veces un borde nítido de grano fino.

Toda esta unidad aparece intensamente hidrotermalizada

tardi y postmagmáticamente, con desarrollo de una greisenización irregular que llega a enmascarar la litología original.

- Una unidad de leucogranitos poco porfídicos y de grano fino que corta a la anterior. Se dispone en forma de diques de potencia métrica o a lo largo de las zonas más externas del plutón, con un contacto neto y sin facies de contacto. Localmente se observa como ocupa zonas topográficamente superiores a las de la unidad anterior y que podrían corresponder a zonas de cúpula dentro del plutón granítico.

En lugar de los diques de pórfido relacionados con la unidad porfídica, a esta facies se asocian pequeños filones de aplitas muy leucocráticas con algo de turmalina en nidos. Localmente aparecen cavidades miarolíticas centimétricas rellenas de cuarzo, micas blancas, wolframita y topacio o berilo.

La roca es muy leucocrática y en ella no se observa ni orientación ni enclaves, a diferencia de la unidad anterior. Petrográficamente está formada por un agregado bastante equigranular (0.5-2 mm.) de feldespato potásico, plagioclasa, poca biotita (<5-10%), cuarzo y andalucita con pequeños fenocristales (<5 mm.) de cuarzo redondeado característico y cordierita muy pinnitizada. La moscovita es bastante abundante en cristales tardimagmáticos, junto con algo de clorita. Como accesorios aparecen poco circón y apatito, junto con ilmenita y pirita. La ilmenita está localmente retrogradada a leucoxeno.

A esta facies van ligadas espacialmente las mineralizaciones de W-Sn, aunque no se observan fenómenos de hidrotermalización tardimagmática tan claros como en la unidad anterior.

Geoquímicamente (Anal.46, ANEXO I) se corresponde, al igual que la unidad porfídica previa, con los leucogranitos, del SCE. Estas aplitas, más tardías, representan los términos geoquímicamente más evolucionados.

En ambas facies del plutón de Navalucubilla la cordierita y andalucita presentan características que apuntan hacia un origen magmático y no restítico, tales como su carácter idiomorfo e independencia respecto a los minerales micáceos (LEDUC, 1978).

La morfología del plutón y la existencia de fenómenos de greisenización generalizada parecen indicar que este es un cuerpo suberosionado y que actualmente afloran las facies cercanas a la cúpula granítica. Establecer unas condiciones precisas de presión y temperatura de formación es difícil; el criterio tradicional de metamorfismo de contacto no puede ser utilizado en cuanto que la intrusión se ha realizado en rocas metamórficas de alto grado y granitoides previos. Unicamente existe algo de andalucita en granitos cercanos (granitos porfídicos) que podría ser de metamorfismo de contacto, pero no existen criterios precisos sobre ello.

Reconstrucciones de tipo paleogeográfico, ni siquiera estimativas, son posibles debido a la complejidad tectónica y ausencia de registro estratigráfico. Sin embargo, la textura porfídica, la aparición de andalucita y cordierita en el granito ($P < 3.76$ kb, HOLDAWAY, 1971), la presencia de bordes de enfriamiento y texturas de tipo miarolítico indican un emplazamiento hipoabisal, posiblemente del orden de 1 kb., con temperaturas solidus cercanas a $720-730^{\circ}\text{C}$ para condiciones de saturación de agua (MANNING, 1982, NANEY, 1983). Este emplazamiento somero es concordante con la presencia de filones mineralizados y alteración hidrotermal generalizada (BURNHAM, 1979, 1985). Este rango de presiones es similar al obtenido por TORNOS y CASQUET (1984) y LOCUTURA y TORNOS (1985) para los granitos mineralizantes del SCE y la de BELLIDO (1979) para el

granito de La Cabrera. Sin embargo, contrasta con los calculados por otros autores para el conjunto de leucogranitos del SCE (BRANDEBOURGUER, 1984, FUSTER y HUERTAS, 1984, VILLASECA, 1985) que citan presiones entre 2.5 y 3.5 kb, ya dentro del campo mesoabisal.

La presencia de rocas porfídicas y de un borde de enfriamiento parecen indicar que este plutón ha intruído en un ambiente somero, relativamente frío y por lo tanto de una manera posterior a todo el conjunto granítico encajante. Este lapso de tiempo y profundidad de emplazamiento implica una fuerte erosión, del orden de 5600 a 8000 mt, entre el emplazamiento de la Unidad G₃ y la del granito de Navalcubilla.

Las características generales, así como la relación espacial y temporal con diques de pórfido sugieren que este plutón es de emplazamiento posterior y más somero que el de los granitos y leucogranitos de la Unidad G₄ y similar a los reconocidos por CASQUET (com.pers.) en el área de Guadalix y CASILLAS y PEINADO (1988) en San Martín de Valdeiglesias; estos últimos, al igual que ocurre con el granito de Navalcubilla, están relacionados con zonas de cizalla. Todos estos cuerpos parecen formar una nueva unidad plutónica dentro del conjunto del magmatismo hercínico del Sistema Central Español, que aunque no presentan una gran importancia volumétrica, sí la poseen desde el punto de vista metalogénico, tal como se discute en la Tercera Parte.

I.4.1.5.- Otras rocas graníticas.

Junto a estos plutones graníticos mayoritarios en el área cartografiada aparecen otras rocas ígneas que son parte de otros cuerpos situados casi totalmente fuera de la zona (FIG.3).

- * Cortado por el granito de Navalcubilla aparece una cuña de leucoadamellitas porfídicas de grano medio, con cordierita y biotita y sin enclaves.
- * Al Sur de este mismo granito y también anteriores a él afloran granitos algo porfídicos de grano grueso a muy grueso, con

cordierita y pocos enclaves surmicaceos.

- * En la zona Norte del área cartografiada aparecen granitoides correspondientes al plutón de Peña del Hombre (CAMPOS, 1975), que es un cuerpo subcircular formado por granitos de grano grueso con andalucita.

I.4.2.- Los diques microdioríticos

Cortando tanto a los granitos como al conjunto metamórfico (ortogneises, paragneises féficos y mármoles) aparecen abundantes diques diabásicos de color verde oscuro y grano fino, con potencias entre algunos centímetros y 10 m. y longitud de hasta 300 m. A nivel regional estos tipos de diques pertenecen al conjunto de diques de microcuarzodioritas y microdioritas (diabasas) de composición calcoalcalina que se observan frecuentemente en el Sistema Central (HUERTAS, 1985).

Los diques que aparecen en la zona de Almadenes están intensamente alterados y aunque en el núcleo de los diques la alteración es menor que en los bordes, no se ha podido localizar ninguna roca inalterada en el área. En otros lugares (HUERTAS, 1985) presenta una textura diabásica (dolerítica) típica formada por plagioclasa (An_{35-55}) y biotita y más accesoriamente hornblenda, con cuarzo y esfena e ilmenita como accesorios. Estos se pueden agrupar en dos grandes grupos de significado y cronología distinta y que aparecen ampliamente distribuidos por la superficie y en profundidad (FIG.7 y 10):

- * Diques E-W con direcciones variables entre 80° y 120° y potencias que pueden llegar a un metro. Presentan una intensa alteración hidrotermal que no permite discriminar su mineralogía original. La existencia de fenómenos de tipo albitización y cloritización hace suponer un origen muy temprano (pre o sincrónicos con la etapa I de deformación dúctil-frágil, Cap.II).
- * Diques N-S: Este conjunto de diques, con direcciones entre 160° y 20° y buzamientos variables, tiene un carácter mucho más tardío que los anteriores ya que cortan a rocas formadas

durante la etapa II (Cap.II), pero quedan afectados por la cloritización tardía. Aparecen con direcciones meridianas y tienen menor potencia que los anteriores. La alteración hidrotermal es también menos intensa que en los diques E-W (presencia de una ligera brechificación y alteración clorítica). En ellos sí se conserva parte de la mineralogía y texturas originales

Estas rocas básicas han sido interpretadas erróneamente por BARBIER (1986) como rocas volcánicas de composición andesítica relacionadas directamente con un supuesto vulcanismo intercalado entre los paragneises félicos.

I.4.3.- Las rocas metamórficas.

Solo en el macizo metamórfico de El Caloco y en una pequeña zona en el área de Hondalizas-Almadenes aparecen rocas metamórficas (FIG.4), que están formadas por retazos de la Serie Inferior intruidos por los ortogneises glandulares y en menor grado, leucogneises. Estos ortogneises han sido datados en las cercanías de Otero por VIALETTE et al. (1987) en 494 ± 10 m.a.

En las cercanías de Almadenes (FIG.6), los gneises glandulares félicos y paragneises félicos asociados aparecen en contacto con los ortogneises mediante un cabalgamiento; todos ellos están intruidos por granitos tardihercínicos. Más hacia el NE aflora una pequeña banda discontinua de paragneises félicos y mármoles de hasta 100 m. de potencia y que está directamente asociada con la zona de cizalla ligada a la mineralización. En esta zona los paragneises félicos están fuertemente laminados y cartográficamente se confunden con tipos filoníticos ligados a estas zonas de cizalla tardihercínicas.

Los caracteres cartográficos, petrográficos y geoquímicos de todas estas rocas metamórficas han sido descritos a nivel regional por BELLIDO et al. (1981) y VILLASECA (1983). Se encuentran afectadas por un metamorfismo regional de alto grado,

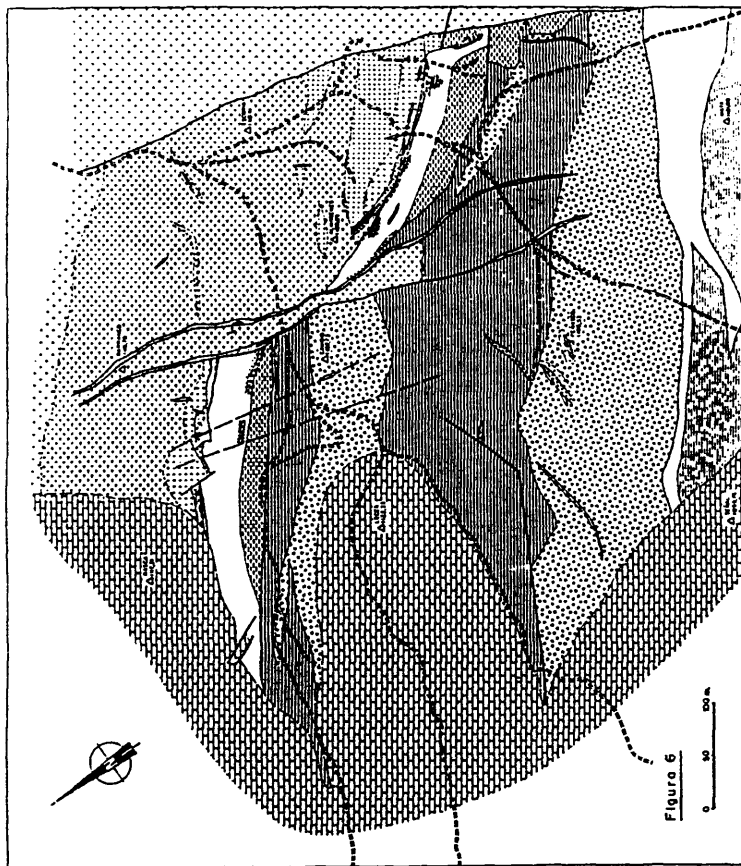


Figura 6

0 50 100 km

- 1. Canto y cenizas (Cordillera)
- 2. Arenas y grava media
- 3. Arenas y grava gruesa
- 4. Cretácico
- 5. Eoceno
- 6. Grava volcánica
- 7. Volcanes
- 8. Cáliz
- 9. Volcanes
- 10. Volcanes
- 11. Volcanes
- 12. Volcanes
- 13. Volcanes
- 14. Volcanes
- 15. Volcanes
- 16. Volcanes
- 17. Volcanes
- 18. Volcanes
- 19. Volcanes
- 20. Volcanes
- 21. Volcanes
- 22. Volcanes
- 23. Volcanes
- 24. Volcanes
- 25. Volcanes
- 26. Volcanes
- 27. Volcanes
- 28. Volcanes
- 29. Volcanes
- 30. Volcanes
- 31. Volcanes
- 32. Volcanes
- 33. Volcanes
- 34. Volcanes
- 35. Volcanes
- 36. Volcanes
- 37. Volcanes
- 38. Volcanes
- 39. Volcanes
- 40. Volcanes

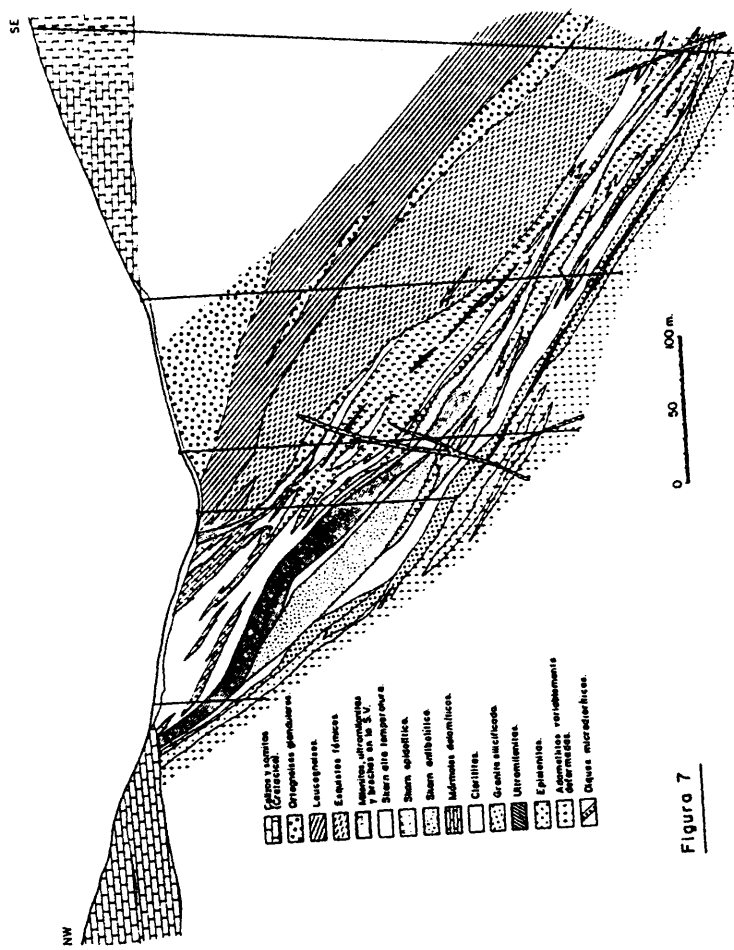


Figura 7

con una foliación S₂ dominante, localmente milonítica y cuando la roca es apropiada (ortogneises y leucogneises) se desarrollan fenómenos de migmatización parcial.

I.4.3.1.- Ortogneises glandulares y paragneises féficos.

Los paragneises féficos presentan una asociación, difícilmente reconocible en las cercanías de la zona mineralizada por la intensa alteración hidrotermal sobreimpuesta, formada por cuarzo, plagioclasa (An₂₅₋₃₆), biotita y a veces, sillimanita, feldespato potásico, almandino y cordierita. Los leucogneises y ortogneises glandulares tienen una paragénesis con cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa (An₁₀₋₂₀) y biotita, y en el caso de los primeros a veces existen almandino y turmalina.

I.4.3.2.- El protolito del exoskarn. Mármoles y rocas de silicatos cálcicos.

Intercalados entre los paragneises féficos, y directamente relacionados con la mineralización de Almadenes, aparecen lentejones de hasta 80 m. de potencia de mármoles con pequeñas intercalaciones de rocas de silicatos cálcicos que forman el protolito del skarn de Almadenes.

En la propia mineralización de Almadenes estos aparecen como cuerpos relictos interdigitados entre los skarns (FIG.6 y 7). Mucho más accesoriamente aparecen rocas de silicatos cálcicos (<1%) y posibles paragneises (<5%). Los mármoles se encuentran como lentejones fuertemente estirados de color blanco. Presentan una tectonización generalizada que se manifiesta en el desarrollo de una foliación milonítica acompañada de una retrogradación de las paragénesis metamórficas. A pesar de esta tectonización se conservan localmente las características mineralógicas de alto grado alcanzadas en esta región durante el metamorfismo regional hercínico (condiciones cercanas a los T=700-800°C, P=4 kb., VILLASECA, 1983). También se ha observado el desarrollo de texturas típicas de una recristalización

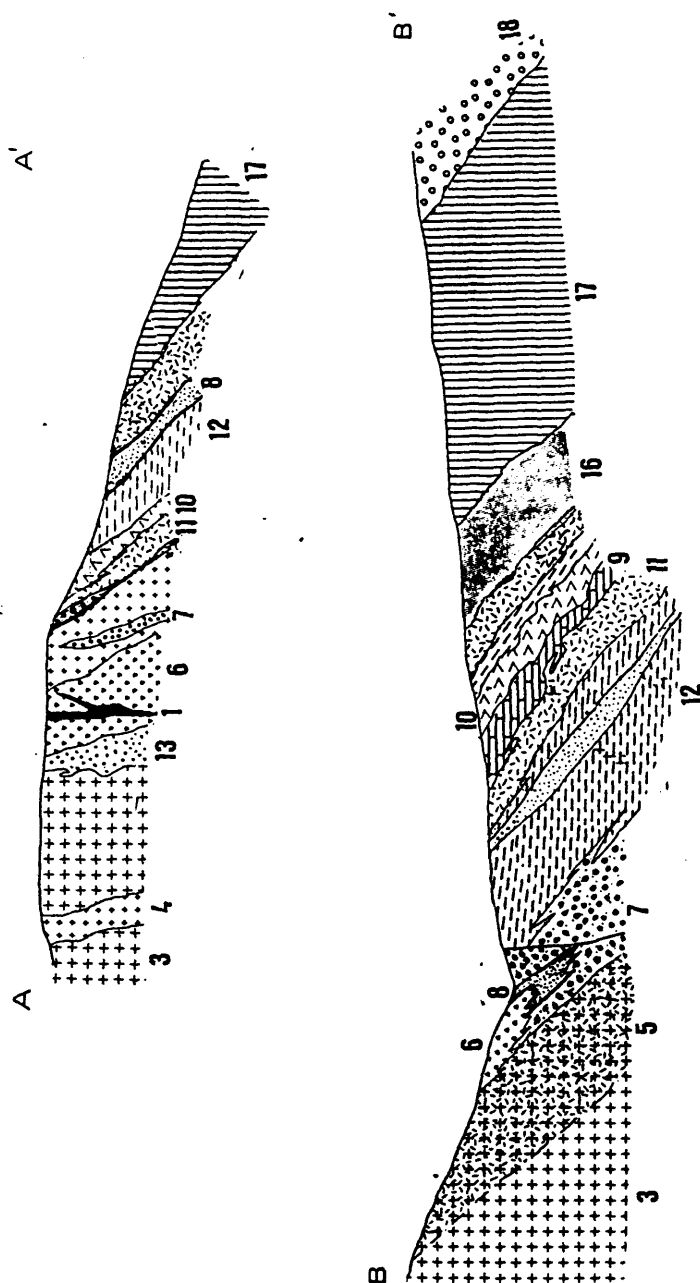


FIG. 8.- Cortes geológicos de la mineralización del Cerro de Almadenes según los perfiles señalados en la FIG. 10, y realizados sobre información de superficie y sondeos. (1) Diques diabásicos (3) Adamellitas (4) Episenitas (5) Protocataclasitas y cataclastas. (6) Granitos silicificados (7) Clorititas (8) Ultramilonitas (9) Mármol (10) Skarn de alta temperatura (11) Skarn epidotítico (12) Skarn anfibolítico (13) Brechas hidráulicas (16) Paragneises félicos (17) Leucogneises (18) Ortogneises glandulares.

estática con crecimiento de granos de carbonato y englobamiento por éste de la flogopita y diopsido posterior al metamorfismo regional y previa al desarrollo de la zona de cizalla.

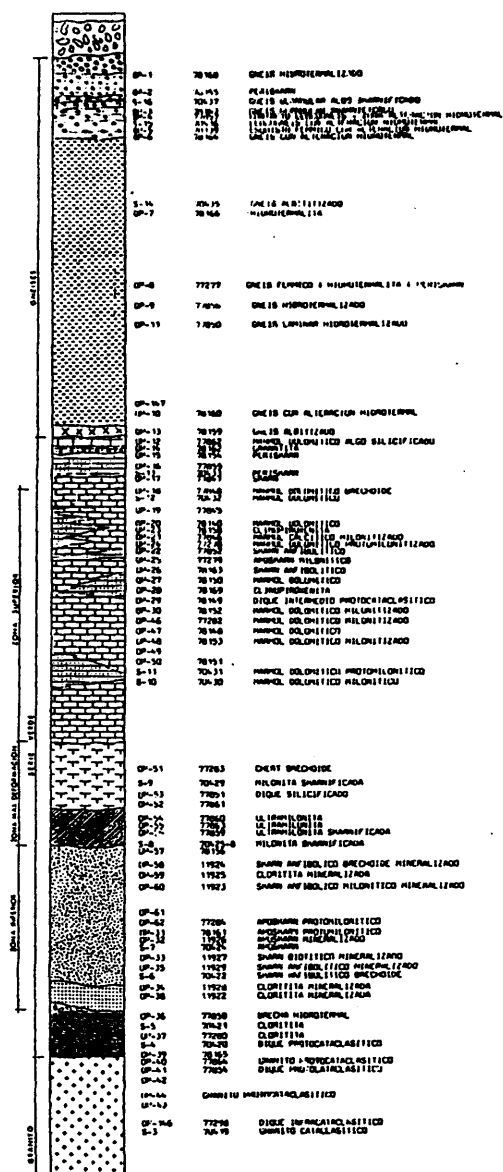
Los mármoles son fundamentalmente de composición dolomítica, encontrándose solo localmente alguna intercalación calcítica. Las paragénesis producto del metamorfismo regional previo son:

- Cc + Do
- Cc + Do + Fk + Plag
- Cc + Do + Fk + Gross
- Cc + Do + Fk + Di
- Cc + Do + Fk + Di + Fo + Sp
- Cc + Do + Fk + Sp + Esf
- Cc + Do + Flog + Fk
- Cc + Do + Flog
- Cc + Do + Flog + Di
- Cc + Do + Flog + Di + Fo
- Cc + Do + Flog + Di + Fo + Sp
- Cc + Do + Flog + Gross (Gr₉₃₋₉₉ Sp₀₋₁ Alm₀₋₁ Ad₁₋₄,
anal.67-69, ANEXO II) + Clpx (Di₉₂₋₉₈ Hd₂₋₈, anal.49-52,
ANEXO II) + Fo + Esf
- Cc + Fo + Clhum + Sp + Flog

apareciendo como accesorios opacos en cristales idiomorfos (magnetita) en cantidades nunca superiores al 1%. Excepto la flogopita (anal.32-39, ANEXO II), que define la foliación regional, el resto de los minerales aparecen con texturas en mosaico (granoblástica). Estas paragénesis son similares a las descritas por VILLASECA (1983) en mármoles cercanos de la provincia de Segovia.

Las rocas de silicatos cálcicos son muy accesorias y han sido reconocidas únicamente en un punto (sondeo OT-78, FIG.8). Aparecen como niveles centimétricos intercalados en los mármoles, con tamaño de grano muy fino y color amarillento. Tienen la siguiente paragénesis:





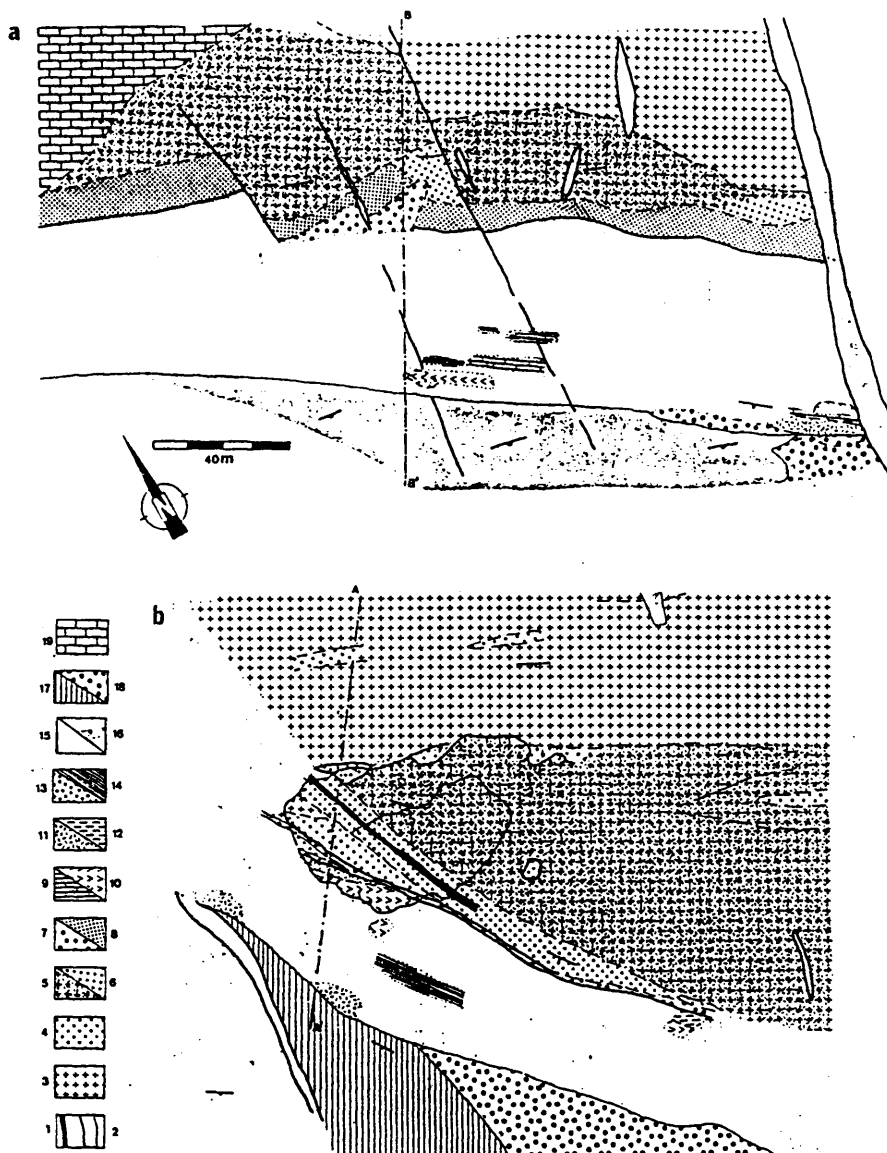


FIG.10.- Esquemas cartográficos de detalle del Cerro de Almadenes (a) Cantera del Cerro de Almadenes (b) Labores principales. (1) Diques diabásicos (2) Diques de cuarzo (3) Adamellitas (4) Episienitas (5) Protocataclasitas y cataclasitas. (6) Granitos silicificados (7) Clorititas (8) Ultramilonitas (9) Mármoles (10) Skarn de alta temperatura (11) Skarn epidotítico (12) Skarn anfibolítico (13) Brechas hidráulicas (14) Mármoles silicificados (15) Serie Verde (cubierto por escombreras) (16) Paragneises félicos (17) Leucogneises (18) Ortogneises glandulares (19) Calizas y areniscas (Cretácico) (—) Planos tectónicos en rocas graníticas (↘) S₀ en mármoles (↘) S₂ en gneises.

II.- ASPECTOS TECTONICOS

II.1.- INTRODUCCION.

Una de las características fundamentales del depósito de Almadenes es que la mineralización se encuentra en relación directa con una zona de intensa deformación heterogénea que corta a granitos y rocas metamórficas y que queda fosilizada por el Cretácico. Junto con esta deformación principal de carácter dúctil-frágil, a la que se asocian intensos fenómenos hidrotermales, aparece una deformación dúctil anterior y una fracturación póstuma de poca importancia de edad Pérmica y Alpina. La relación directa de la mineralización con la zona de cizalla hace que el análisis estructural sea de gran importancia para la interpretación metalogénica.

II.2.- TECTONICA DUCTIL HERCINICA.

En el pequeño afloramiento de Almadenes las rocas metamórficas se encuentran afectadas por una tectónica dúctil y metamorfismo de grado alto, asimilados tradicionalmente a la orogenia hercínica y similar al de áreas cercanas (VILLASECA, 1983); sus características generales han sido descritas en capítulos previos. En el área existe una foliación generalizada ligada a migmatización y que es la originada por la fase 2 hercínica. Las estructuras ligadas a la fase 1 han sido obliteradas por las de la F₂, tal como sucede en las zonas profundas del Sistema Central (BELLIDO et al., 1981, CAPOTE et al., 1981, MACAYA, 1983, VILLASECA, 1983). Esta fase 2 es probablemente la responsable de la única estructura mayor cartografiada, un cabalgamiento de los ortogneises glandulares sobre los gneises glandulares féficos (FIG.4) y cuyo plano de cabalgamiento presenta una disposición similar a la de la foliación. En la FIG.11 se observa una gran homogeneidad de disposición para esta foliación regional, con direcciones medias de 130° y buzamiento medio de 40°SW (varía entre 5° y 65°), dando un conjunto monoclinal y subparalelo a la falla de Almadenes. Los planos C del cabalgamiento presentan menor

buzamiento que la foliación general (24°).

Aparecen algunos micropliegues tardíos de dirección $0-10^\circ$ e inmersión $58-70^\circ\text{S}$, que son asimilables a la tercera fase hercínica (TORNOS, 1981, BELLIDO et al., 1981).

II.3.- TECTONICA DUCTIL-FRAGIL TARDIHERCINICA. LA ZONA DE CIZALLA DE ALMADENES.

La banda de cizalla de Almadenes se caracteriza por la presencia de una deformación continua que ha dado lugar a texturas desde dúctil-frágiles a frágiles y que está imbricada con una alteración hidrotermal que se estudia en detalle en el Cap.III. Los datos estructurales y petrográficos permiten dividir esta deformación continua en tres etapas directamente relacionadas con sucesivas alteraciones hidrotermales. En cada una de ellas, y a lo largo de los planos de debilidad generados, existe una circulación de fluidos motivada por la intensa porosidad secundaria existente (planos y huecos, fenómeno de dilatancia en fracturas someras) y un gradiente hidráulico que se traduce en un metasomatismo regresivo con sustitución de rocas previas (granito, skarns y mármoles) en un medio geoquímicamente abierto (BEACH, 1980) y cuyas características petrográficas se estudian con detalle en el capítulo III. En la zona de Almadenes las estructuras ligadas a estas tres etapas llegan a superponerse, dando lugar a una gran complejidad tectónica.

Para la clasificación tectónica de las rocas se ha seguido la propuesta por SIBSON (1977), basada en el mecanismo de deformación y las relaciones matriz/fragmento, con ciertas modificaciones de CASTRO (1987) para los términos menos deformados.

II.3.1.- La etapa I: Las episienitas.

A esta etapa se atribuyen estructuras de longitud kilométrica y potencia de hasta 300 m. Presentan una dirección general de $90-110^\circ$ y buzamientos subverticales; sus características

tectónicas han sido obliteradas por la intensa actividad hidrotermal que ha dado lugar a las episienitas, de formación sincrónica y posterior a la deformación, y cuyas características generales se describen en el capítulo III.1.2. Se han reconocido al menos cuatro bandas principales de episienitas (El Berrocal, La Ermita-Arroyo Pedroso, Norte de la Ermita y Almadenes), con otras más accesorias y discontinuas (arroyo Linares, otras en el Berrocal, FIG.3). Todos los fenómenos de episienitización se desarrollan sobre granitoides, excepto los del indicio de Arroyo Linares (IGME, 1984) que encaja en ortogneises glandulares. VILLASECA (1983) cita episienitas similares a estas en gneises y las asocia a deformaciones dúctiles hercínicas (F_2 y F_3).

La dirección general observada (FIG.3 y 4) es coincidente con las estructuras de flujo marcadas por las biotitas y la orientación de enclaves del granito de Navalcubilla y con las directrices de los diques de pórfido y filones de cuarzo mineralizados (W) a él asociados. A su vez estas episienitas están deformadas por la siguiente etapa de deformación dúctil-frágil (etapa II, e.g., sondeos de El Berrocal). Estos hechos parecen indicar que los fenómenos de episienitización se han producido con posterioridad a la intrusión del granito de Navalcubilla y con anterioridad al desarrollo de las zonas de cizalla (Etapa II), probablemente en relación con una distensión N-S equivalente a la citada por CAPOTE et al., (1986) y CASQUET et al. (1988).

II.3.2.- La etapa II de deformación principal.

Las estructuras ligadas a esta Etapa son las de mayor importancia desde el punto de vista estructural y metalogénico. Presentan características propias de las zonas de cizalla s.s. tales como la presencia de una amplia banda de deformación progresiva (localmente superior a 10 m.) con deformación por cizalla simple, (RAMSAY, 1980), asociación con niveles rocosos elongados y ausencia de discontinuidades netas con la roca de caja.

Así, se reconoce una cizalla principal al Sur de Otero de Herreros, con dirección general 100-130° y buzamientos entre 45 y 60° al SW, de unos 10 km. de longitud y de hasta 100 m. de anchura que corta a granitos y rocas metamórficas; desaparece al NW bajo el Cretácico y al SE queda truncada por la fractura del río Moros. Paralelas a esta estructura principal se han reconocido al menos tres zonas de cizalla menores de potencia media 10-12 m. (varía entre 0 y 100 mt.) y con frecuentes anastomosamientos.

En la propia mineralización de Almadenes la zona de cizalla afecta tanto a granitos variablemente episienitizados como a los mármoles, a un skarn de alta temperatura previo y a los gneises. Esta banda queda canalizada entre dos bloques más rígidos (granitos y gneises) y discurre a lo largo de la Serie Verde, adquiriendo en la zona de la mineralización una potencia de hasta 100 m., muy superior a la del resto del área (10-15 m. máximo). A escala local la zona de cizalla presenta abundantes anastomosamientos con dos bandas principales situadas, una en el contacto granito-Serie Verde y otra dentro de la Serie Verde, separando la Zona Superior y la Inferior (FIG.7). Existe también una zona de deformación menos importante en el contacto Serie Verde-gneises.

Esta deformación es fácilmente observable sobre los granitos, donde produce un tránsito continuo desde los granitos poco a nada deformados hasta las ultramilonitas. En las áreas más alejadas del contacto (de 5-10 mt. a 100-150 mt.) se localizan fábricas de tipo infracataclasítico y protocataclasítico, con desarrollo de deformación frágil no planar, mientras que las rocas más cercanas al contacto presentan texturas cataclasíticas, miloníticas y ultramiloníticas, ya con una intensa orientación. A grandes rasgos existe un incremento continuo y gradual de la deformación hacia el contacto con la Serie Verde, aunque dentro de los tipos menos deformados es posible localizar bandas anastomosadas de potencia métrica y trazado hasta decamétrico formadas por milonitas y

ultramilonitas, con color verdoso característico. Finalmente, jalonando el contacto con la Serie Verde se observa una banda de potencia 1-5 mt. de ultramilonitas.

A esta Etapa se asocia una alteración hidrotermal sincrónica con la deformación y consistente en una silicificación, sericitización y cloritización de los granitos y skarnificación de los mármoles (cap.III). En las zonas laterales de la banda de deformación, y concretamente cerca de los afloramientos de Almadenes y Hondalizas es posible reconocer una episienitización secundaria (II) posterior a la I, formada por una masa cataclasítica de feldespatos de grano fino. La caracterización geoquímica de las rocas de falla ha sido estudiada en detalle por APARICIO y BELLIDO (1977) en una de las zonas de cizalla situada por la carretera de Otero a Vegas de Matute.

II.3.2.1.- La deformación en las rocas graníticas.

A rasgos generales, los feldespatos muestran inicialmente un comportamiento dúctil ("bending", extinción ondulante) y luego frágil, con reducción gradual del tamaño de grano sincrónicamente con su trituración progresiva y disolución hidrotermal, estando ya ausentes en las cataclasitas. La biotita presenta un intervalo de estabilidad todavía menor, con deformación dúctil (bending) y desaparición rápida. El cuarzo se comporta inicialmente como mineral dúctil (presencia de extinción ondulante, bandas de deformación, subgranos), para pasar posteriormente, a deformarse de una manera frágil con fracturación generalizada y reducción del tamaño de grano.

Dentro de los granitos infracataclasíticos se incluyen rocas muy ligeramente deformadas, con menos del 10% de matriz (SIBSON, 1977), pero que manifiestan claramente una tectonización subsolidus incipiente. De visu son rocas bastante leucocráticas, de grano grueso, sin orientación aparente, con tránsito gradual con los granitos indeformados. El paso a tipos protocataclasíticos es continuo, pero a escala métrica. El rasgo característico de esta litología es la sustitución temprana de

la biotita por clorita (5-10%), a la que se asocia rutilo sagenítico. El cuarzo (15-20%) aparece algo poligonizado, con extinción ondulante y texturas en mortero accesorias, mientras que el feldespato potásico (30-50%) aparece en gruesos cristales alotriomorfos sericitizados y con pertitas tectónicas. La plagioclasa (oligoclasa, An_{14-35} , 25-30%) aparece en fenocristales idiomorfos a subidiomorfos variablemente sericitizados. Ambos feldespatos presentan la característica de aparecer siempre en gruesos granos, nunca en la matriz de la roca, formada por cuarzo, clorita y sericita en proporciones variables. La deformación en estas rocas se manifiesta predominantemente en pequeños corredores en los que aparecen exclusivamente cuarzo en mosaico, clorita y sericita en pequeños cristales, metamícticos y opacos. Existe algo de moscovita secundaria debida a procesos postmagmáticos y que es rápidamente sustituida por agregados de clorita-sericita.

Los granitos protocataclasíticos están caracterizados por tener entre un 10 y 50% de matriz, mostrando tectonización visible a escala mesoscópica, con gruesos granos milimétricos a centimétricos de cuarzo en una matriz con abundantes micas. El contacto de estas rocas con términos más deformados es gradual y brusco, de escala centimétrica y en ellos se observa localmente el desarrollo de anisotropías planares con dos tipos de planos (S y C). El cuarzo es el mineral más abundante (50%) y aparece bien en granos gruesos algo estirados, con fuerte poligonización y textura en mortero, o bien como pequeños agregados en mosaico en la matriz. Este último está ligado fundamentalmente a la desestabilización de los feldespatos o procesos de silicificación. La plagioclasa, accesoria (5-10%), aparece en cristales doblados, poco zonados (An_{15-25}) y muy sericitizados, mientras que el feldespato potásico se encuentra en cantidades variables (15-20%) como cristales gruesos deformados o recrystalizado en la matriz. La clorita pseudomórfica de la biotita, está casi totalmente triturada y sustituida por clorita intersticial (anal.56-57, ANEXO II) de grano fino ligada a la matriz tectónica, junto con el cuarzo, sericita (anal.7-12,

ANEXO II) y opacos. Aunque toda la roca está deformada de una manera relativamente homogénea, existen corredores locales de deformación, con potencia milimétrica y texturas de tipo "milonítico", con abundante sericita muy orientada.

Los granitos cataclasíticos aparecen con caracter restringido a lo largo de una banda subparalela al contacto. Son rocas formadas casi exclusivamente por granos de cuarzo milimétricos y subredondeados en una matriz (50-90%) de grano fino. Con color gris claro característico, aparecen interdigitados con rocas de tipo milonítico. Los fenoblastos, con tamaño de hasta 1 cm., están compuestos casi exclusivamente de cuarzo (95%) con extinción ondulante y poligonización; a veces presenta texturas en mortero y solo muy localmente ribbons. El feldespato potásico y la plagioclasa son muy esporádicos (0-5%), en pequeños fenocristales fracturados y alterados (sericitizados y silicificados). Estos granos flotan en una matriz de grano fino compuesta por cuarzo en mosaico interpenetrado con clorita, sericita y algo de epidota. En las muestras más deformadas se observan corredores miloníticos formados por sericita muy orientada o bandas oscuras de grano fino (vidrio) que brechifican y rodean a enclaves cataclasíticos.

Dentro de este conjunto de tipo cataclasítico afloran milonitas s.s. que forman bandas planares fuertemente orientadas con desarrollo métrico y longitud considerable, con color verde característico (FIG.12a). Están compuestas por cuarzo en granos fuertemente estirados paralelamente al plano "C", en una matriz de cuarzo de grano fino con abundante sericita y clorita.

II.3.2.2.- Las ultramilonitas.

Forman una banda característica que discurre a lo largo del contacto Granito-Serie Verde. Presenta una clara estructura planar, con aspecto homogéneo, grano fino, color gris negruzco. y una potencia variable entre 1 y 5 m. Localmente (e.g. Cantera del Cerro de Almadenes) la banda se bifurca y separa del contacto dejando cuñas de roca menos deformada. Excepto en

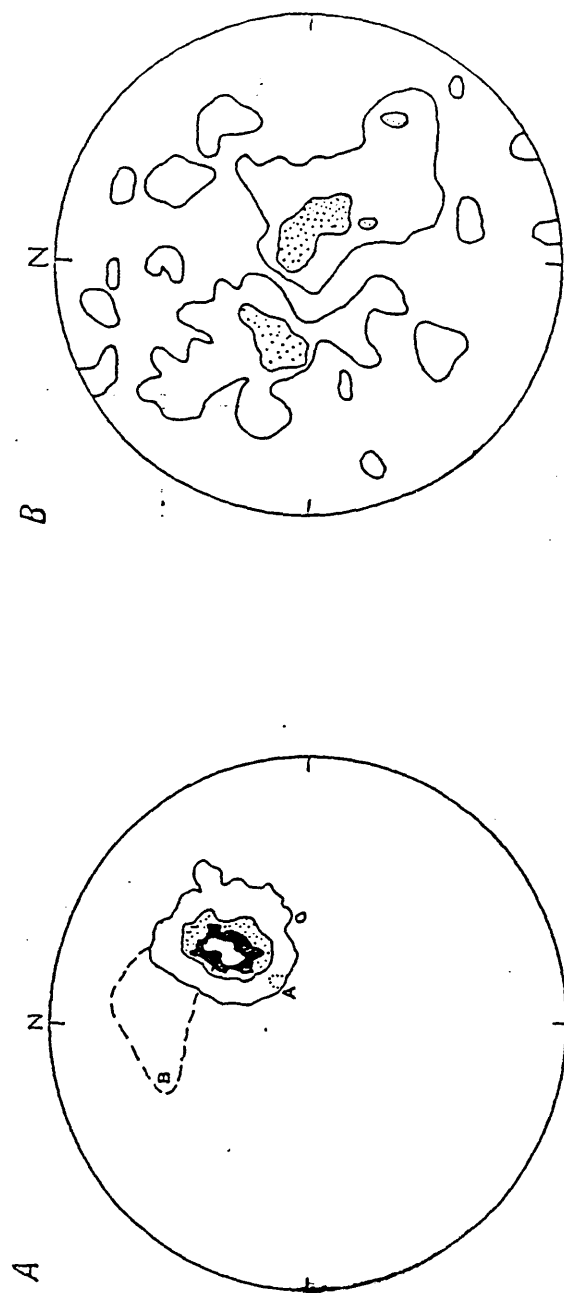


FIG. 11.- (a) Proyección estereográfica de planos de foliación en gneises (139 planos) (A) y paragneises férmicos (21 planos) (B). Contornos de 5, 10, 15 y 20%. (b) Proyección estereográfica de ejes ópticos de cuarzo en las ultramylonitas. (170 ejes ópticos), contornos 1.7 y 3%.

cortos tramos muy localizados, la ultramilonita aparece casi totalmente sustituida hidrotermalmente. En los lugares donde se ha observado, el contacto con las cataclasitas, milonitas y con la Serie Verde es muy neto. Este último está casi totalmente enmascarado por la alteración cloritítica tardía (Clorititas I).

Microscópicamente son rocas formadas por un 90-98% de matriz de grano fino en la que flotan granos irregulares de cuarzo, feldespato potásico, epidota y granate. El estudio semicuantitativo por DRX de la composición mineralógica de la ultramilonita indica la existencia de cuarzo y dolomita mayoritarios, idocrasa, andradita y anfíbol menos abundantes y anortita y ortosa accesorios. Esta mineralogía parece ser fruto de la mezcla en esta roca de litologías provenientes de ambos lados de la zona de cizalla (mármoles, skarn, granitos y gneises).

II.3.2.3.- Estudio estructural en las rocas graníticas.

En las zonas externas de la banda de cizalla (infracataclasitas a cataclasitas) la deformación se realiza esencialmente por trituración frágil; la deformación dúctil se desarrolla en las zonas más internas, donde existen milonitas y ultramilonitas con texturas planares, granos con deformación plástica y recristalización orientada del cuarzo (desarrollo de una corona de tipo monoclinico, FIG.11).

El tránsito entre la deformación dúctil-frágil a la dúctil es gradual; así, en las cataclasitas aparecen ya granos de cuarzo (>0.5 mm.) en una matriz de tipo milonítico con texturas en mortero y recristalización dinámica (BELL y ETHERIDGE, 1973, ETHERIDGE y WILKIE, 1979). Este tránsito está probablemente ligado a una variación en las condiciones reológicas (SIBSON, 1977) y asociada a la formación de filosilicatos en la roca, al incremento de calor en la zona de máxima fricción y al flujo preferente de fluido en las zonas centrales. La ausencia de texturas de deformación dúctil en el cuarzo marca un límite máximo de temperatura de unos 450°C (BERTHE et al., op.cit) o

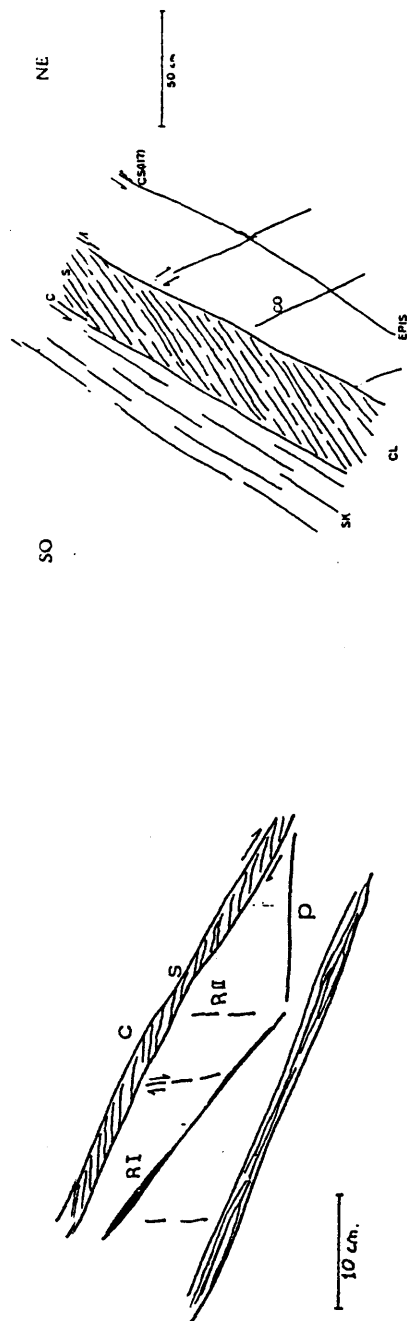


FIG.12.- Esquema de los principales planos ligados a: (A) bandas de milonitas. Los planos S están ligados a los de cizalla (C), mientras que los RI, RII y P se encuentran en las zonas menos deformadas (Carretera de Otero a Vegas de Matute), (B) a la etapa III, desarrollados en el frente de la cantera de Cerro de Almadenes. SK: Skarn epidotítico y clorititas II (Serie Verde). CL: Clorititas I desarrolladas en el plano de cizalla. EPIS: Episenita. Planos: C, Plano de cizalla, S, esquistosidad de cizalla, CS, planos CS probablemente ligados a la etapa II. CO, planos conjugados. Estos planos han sido proyectados en la FIG.17b como etapa IIIa.

350°C (WATTS y WILLIAMS, 1979).

La deformación progresiva en las milonitas y ultramilonitas produce los dos planos principales de anisotropía, "C" (cizalla) y "S" (esquistosidad). El incremento de la deformación produce un aumento de la densidad de éstos (n° planos/cm.) y disminución del ángulo (α) entre ellos por rotación en cizalla simple de "S" (RAMSAY, 1980). El estudio de la relación angular entre ambos puede permitir en algunos casos cuantificar el valor de la deformación por cizalla simple (BERTHE et al., 1979). Los modelos teóricos indican que al comienzo de la deformación la esquistosidad (FIG.15) se genera a 45° del plano de cizalla y a medida que evoluciona la deformación por rotación este ángulo va disminuyendo hasta llegar a ser cercano a 0°, y con valores por lo tanto muy altos de intensidad de deformación (γ , RAMSAY, 1980). Este ángulo entre "C" y "S", α es proporcional a la intensidad de la deformación mediante la relación

$$\operatorname{tg} 2\alpha = 2/\gamma$$

(BERTHE et al., op.ct.). Los valores obtenidos parecen indicar valores muy bajos de deformación en las zonas marginales de la cizalla ($\alpha = 40^\circ$, $\gamma = 0.35$) y muy altos ($\alpha \approx 0$, $\gamma \rightarrow \infty$) en las ultramilonitas de la zona central.

En las rocas menos deformadas (infracataclasitas y protocataclasitas) las estructuras planares son poco abundantes; solo se han reconocido planos "C" y posibles planos de tipo "Riedel I". En los tipos más deformados, cataclasitas, milonitas y ultramilonitas las estructuras son más abundantes; en las dos primeras se han observado:

- Unos planos "C" de cizalla, a través de los cuales se analiza todo el movimiento y que son muy penetrativos en toda la roca. Tienen una orientación variable, con dirección cercana a la E-W en los tipos menos deformados y casi N-S en las clorititas.
- Algunos de estos planos "C" encierran a planos de

esquistosidad "S", a veces sigmoides, y que son poco penetrativos. El ángulo (α) entre ambos varía entre 40° en los tipos menos deformados y un valor prácticamente nulo en las ultramilonitas, tal como se ha descrito previamente.

- Una lineación de estiramiento, marcada en los planos de esquistosidad, con ligero cabeceo al E, pero siempre muy próxima a la dirección de la esquistosidad.
- Fracturas cortantes (FIG.12b y 14) oblicuas a la foliación milonítica y con menos desarrollo que ésta (planos Riedel y planos de presión, "P"). Los planos Riedel I ("RI") son relativamente abundantes y se caracterizan por formar un ángulo de unos 20° con los planos "C", teniendo el mismo sentido de movimiento que éstos. Los planos Riedel II ("RII") son raros y aparecen casi perpendiculares a los "C" y con distinto sentido de movimiento. Los planos "P" tienen distinto sentido de movimiento y buzamiento que los planos "C".

En las ultramilonitas solo se observan estructuras "C-S" y una crenulación.

A su vez, el funcionamiento global de la zona de cizalla queda definido por:

- Las lineaciones sobre el plano de cizalla presentan una cierta inmersión, lo que indica un movimiento entre normal y normal-direccional.
- La esquistosidad de los paragneises félicos situados inmediatamente al contacto con la cizalla (FIG.11) muestra un giro con respecto a la de los ortogneises para adoptar direcciones más E-W (de 130° a 100°). Esta disposición es inicialmente compatible con una modificación de la foliación regional mediante un cizallamiento dúctil con cierto componente sinistral.
- Los criterios basados en datos microestructurales (vg., cristales rotados) y el estudio petroestructural de ejes ópticos de los cuarzos acintados de las ultramilonitas (FIG.11, corona de tipo monoclinico) confirman la existencia de este movimiento sinistral.

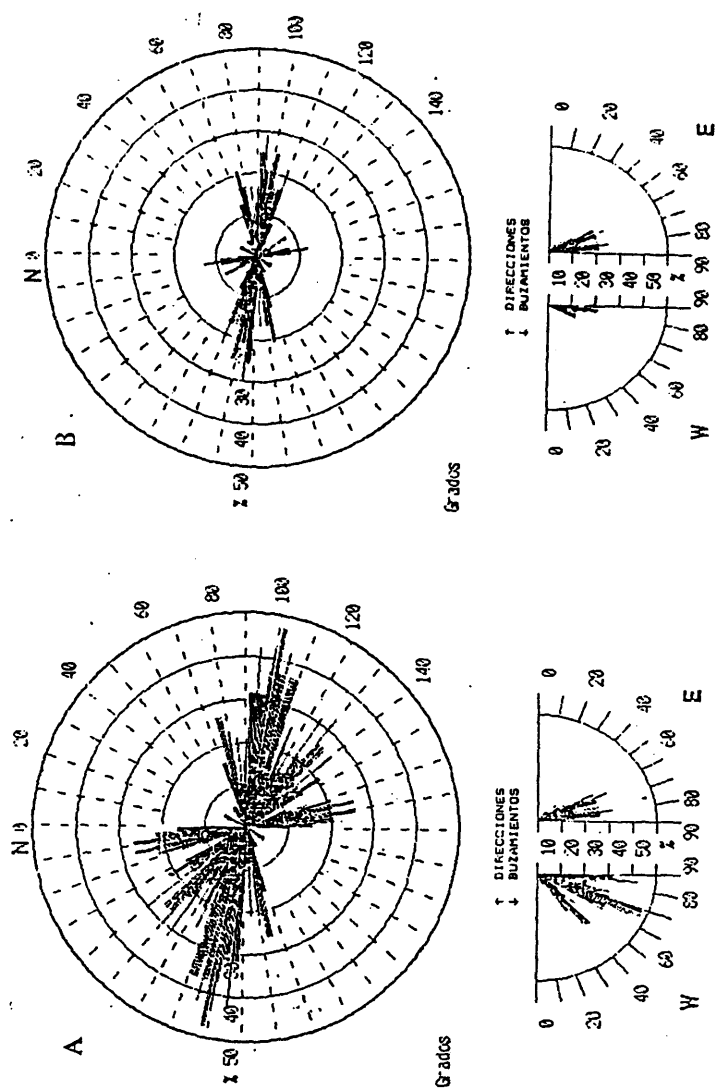


FIG.13. - Proyección en diagrama en rosa de los planos ligados a las etapas II (direcciones 70 a 150°, localmente hasta 170°) y III (160 a 180°) medidos en rocas graníticas del Cerro de Almadenes (A) y corte de la carretera de Otero a Vegas de Matute (B).

Localmente se han observado pequeñas bandas de dirección entre 70° y 80° (FIG.13), que corresponden a las cizallas conjugadas y en las que se ha podido apreciar una componente dextral; sin embargo, este conjunto no tiene desarrollo cartográfico.

En la FIG.13 y 14 se representan diversos planos medidos en las cizallas de Almadenes y la carretera de Otero a Vegas de Matute. A nivel global dominan dos conjuntos, uno de dirección $70-150^\circ$ con un máximo entre 90° y 100° , y otro de dirección $160-180^\circ$ (FIG.13). A escala de detalle, y teniendo en cuenta la alteración asociada a cada conjunto de planos se han podido distinguir las siguientes familias de planos:

- Planos asociados a las cataclasitas s.l. (infracataclasitas a cataclasitas) y milonitas, con una gran dispersión de direcciones entre N-S y E-W (FIG.14A) y buzamientos en ambos sentidos. En este conjunto se engloban planos "C" y "RI" y en menor grado "S", "P" y "RII". El máximo de direcciones de la FIG.13 se corresponde con el trazado cartográfico de las zonas de cizalla.
- Planos de las ultramilonitas (FIG.14B) que tienen direcciones y buzamientos muy constantes, entre 140° y 150° . Son casi exclusivamente planos "C-S".
- Finalmente, los planos ligados a las clorititas, ya asociadas en parte a la etapa III, con una dirección predominante $160-180^\circ$ (FIG.14C) y buzamientos variables en ambos sentidos.

El análisis estructural, mediante técnicas de estudio local y estadístico de los planos ligados a cada etapa, discriminables entre sí por la orientación y la alteración hidrotermal asociada, permite establecer el movimiento de la cizalla durante cada una de ellas. Existen diversos modelos de interpretación de poblaciones de fracturas, basados inicialmente en esquemas bidimensionales (modelo de RIEDEL y ANDERSON, e.g., GOUANVIC, 1983, FIG.15), que posteriormente se han extendido a modelos tridimensionales (e.g., GUHA et al., 1983, RECHES, 1983, VICENTE et al., 1987). De estos últimos, el primero estudia familias

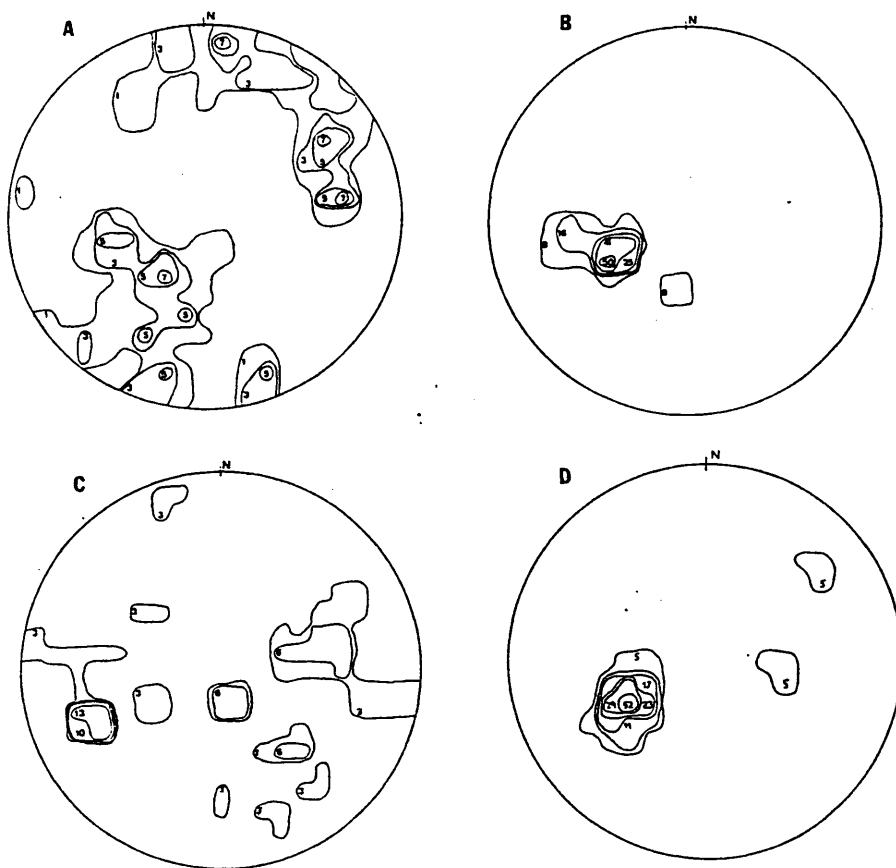


FIG.14.- Proyección estereográfica de polos de planos correspondientes a (A) cataclasitas s.l. y milonitas de la etapa II (57 planos), (B) ultramilonitas de la etapa II (12 planos), (C) clorititas de la etapa III (27 planos) y (D) de la Serie Verde (36 planos). Las isolíneas son en %.

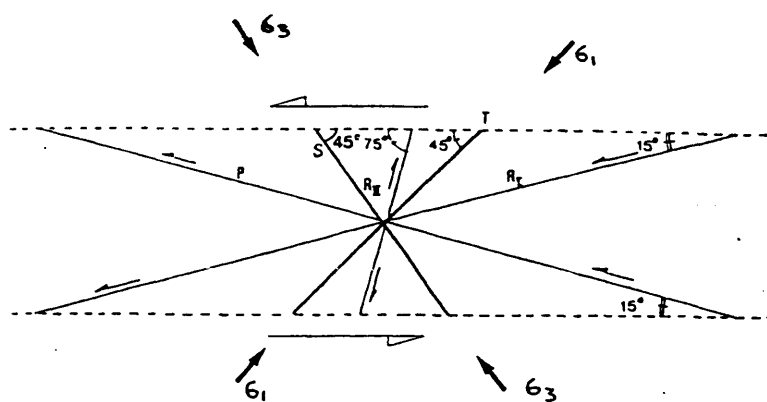


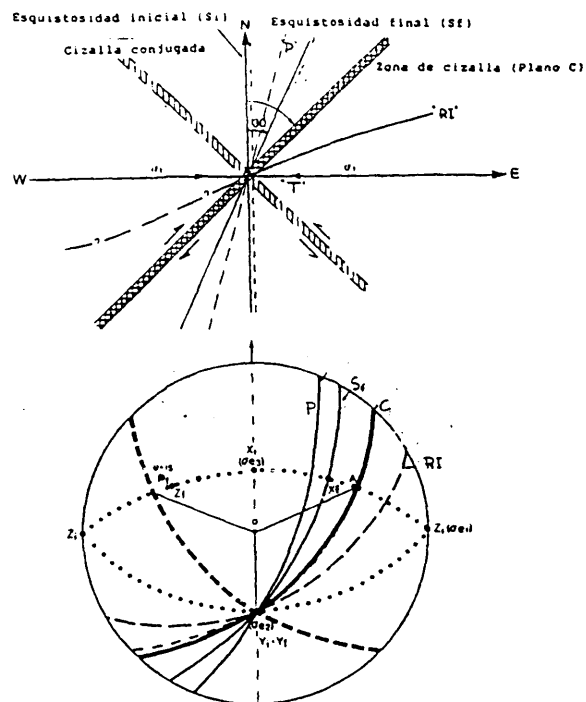
FIG.15.- Esquema de fracturación en una zona de cizalla según un modelo bidimensional (tomado de GOUANVIC, 1983). RI Plano de Riedel sintético. RII Plano de Riedel antitético. T Fracturas tensionales. P Cizallamiento sintético simétrico de Riedel I. S Esquistosidad de cizalla.

limitadas de planos, mientras que los últimos se basan en el estudio estadístico de poblaciones de fracturas.

El estudio estructural mediante el método de GUHA et al. (op.cit.) se basa en un modelo teórico tridimensional, que es extensión del de Riedel y aplicable a conjuntos bien definidos de fracturas; su metodología permite predecir a que tipo de plano teórico se ajustan los medidos en afloramiento (FIG.16) y la orientación del elipsoide de esfuerzos. El modelo define la existencia de una progradación en la que en los estadios iniciales se forman los planos "C" y "S" (a 45°) y los planos de tensión, "T", para generarse posteriormente los planos Riedel ("RI" y "RII") y finalmente los planos de reacomodación ("P") inversos a Riedel; durante la progradación del sistema el ángulo α entre los planos "C" y "S" va disminuyendo de valor en las zonas centrales de la zona de cizalla. Todos estos planos son perpendiculares a uno que engloba a σ_3 y σ_1 y perpendicular a σ_2 , que es el punto de intersección de la proyección de los distintos planos (FIG.16). Asumido un ángulo de rozamiento interno, ($\phi \approx 30^\circ$) y conocida la situación del plano "C" y de cualquier otro plano ("S", "R", "P", o "T") o el sentido de movimiento de la cizalla, es posible predecir la situación teórica aproximada de los planos que pueden generarse durante la deformación y la orientación del elipsoide, la cual se asume invariable durante la deformación.

Esta metodología se ha aplicado sobre tres conjuntos discretos de planos; Conjunto a (IIa), en las protocataclasitas, del que se conoce la orientación del plano "C" y del "Riedel I", conjunto b (IIb), en una banda de milonitas dentro de las cataclasitas, del que se conoce los planos "C", "S" y "RI" (FIG.12a), y el conjunto c (IIc) correspondiente a las ultramilonitas de la banda central, donde se ha medido el plano "C", un plano "S" y la lineación. La proyección en la FIG.17 de estos planos y del elipsoide calculado muestra que para el conjunto (a) el elipsoide presenta un eje σ_2 cercano a la vertical, que evoluciona en los conjuntos (b) y (c) hacia una

A



B

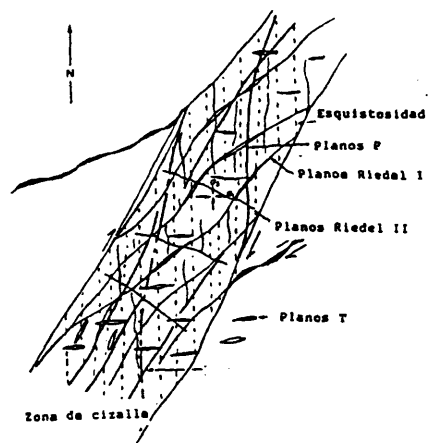


FIG.16.- (A) Interpretación en proyección estereográfica de los planos ligados a una zona de cizalla. (i) situación en las condiciones iniciales, (f) en las finales de deformación. (B) Desarrollo de planos en una zona de cizalla (según GUHA et al., 1983), algo modificado.

situación casi perpendicular; el eje σ_1 pasa asimismo de casi la horizontal a cerca de la vertical. Las características del elipsoide de deformación se muestran en el CUADRO IV. Estas orientaciones del elipsoide de esfuerzos sugieren una evolución desde un movimiento normal-direccional en los primeros estadios de la deformación a uno extensional uniaxial, con formación de fallas normales, durante la génesis de las ultramilonitas (FIG.17a y CUADRO IV). Esto implica que en el caso de (a) las fracturas con direcciones menores de, aproximadamente, 110° tienen movimiento dextral y en las que tienen orientaciones mayores de 110° presentan movimiento sinistral. La evolución del elipsoide hace que durante la evolución del sistema parte de estas últimas puedan rejugarse como dextrales.

Frente a este análisis, en el que se trabaja con conjuntos limitados de planos, RECHES (1983) y VICENTE et al., (1987) han planteado el estudio de zonas de fractura mediante muestreos estadísticos de familias de planos. El método se basa en que la deformación que se ejerce sobre una roca queda canalizada a lo largo de fallas mediante una disipación de la energía y una diferencia de esfuerzos mínimas y por lo tanto una deformación tridimensional genera cuatro conjuntos de fallas en simetría ortorrómbica. El cálculo se realiza mediante un tratamiento estadístico de las direcciones y buzamientos de los planos de fractura ligados a cada etapa (RECHES, 1983) para determinar estos cuatro conjuntos de fallas y a partir de ahí la orientación del elipsoide de esfuerzos y la proporcionalidad entre éstos.

El estudio de conjuntos de planos ligados a las cataclasitas s.l.(IIa) y milonitas (IIb) por un lado (FIG.18a) y las ultramilonitas (IIc) y clorititas de la etapa III por el otro (FIG.18b) muestra dos orientaciones del elipsoide similares a las obtenidas por el método anterior, esto es, un movimiento normal-direccional durante los primeros estadios y otro extensional durante la formación de las ultramilonitas (FIG.18 y CUADRO IV).

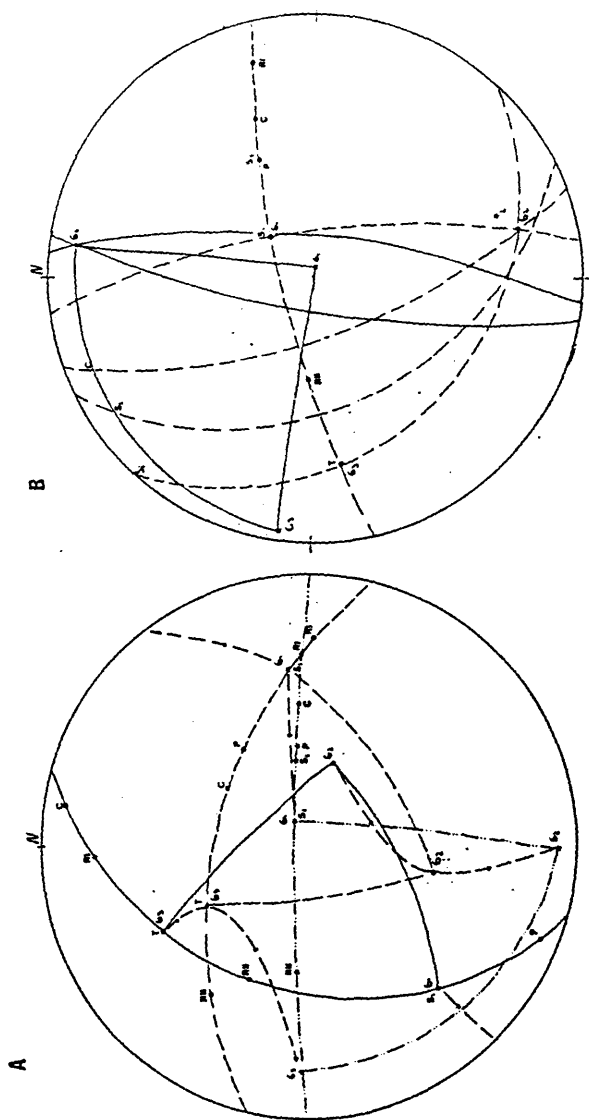


FIG. 17. - Cálculo del elipsoide de esfuerzos para distintos conjuntos de planos y lineaciones para la etapa II (A) y III (B) según el método de GUHA et al. (1983) algo modificado según el texto. En (A) Las flechas representan la evolución de los ejes del elipsoide de esfuerzos a medida que evoluciona la zona de cizalla desde la formación de las cataclasitas s.l. (IIa, σ_1 , polos de planos, σ_2 , polos de planos) a las milonitas (IIb, σ_1 , polos de planos, σ_2 , polos de planos) y ultramilonitas (IIc, σ_1 , polos de planos, σ_2 , polos de planos) (CUADRO IV). En (B), falla dúctil-frágil de la cantera de Almadenes (FIG. 12), (IIia, σ_1 , polos de planos, σ_2 , polos de planos) conjugados de cloritización de ultramilonitas, (IIib, σ_1 , polos de planos, σ_2 , polos de planos). (C) plano de cizalla, (Si) plano teórico de esquistosidad inicial, a 45° del plano C, (Sr) plano de esquistosidad observado, L, línea de estiramiento, (P), (T), (R) y (RI) son las situaciones teóricas de los planos P, de tracción y Riedel I y II respectivamente. σ_1 , σ_2 y σ_3 representan la orientación de los ejes del

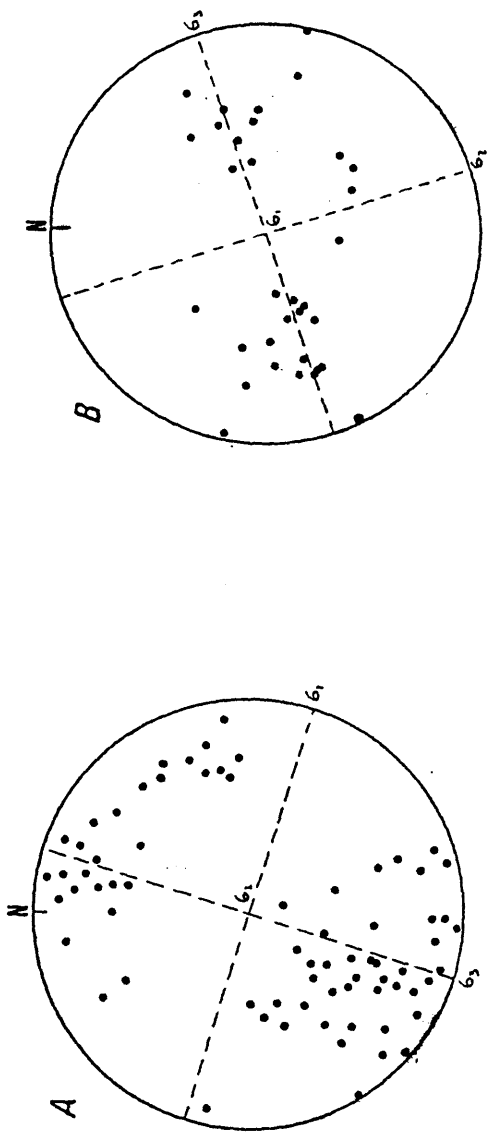


FIG.18.- Orientación aproximada del elipsoide de esfuerzos para el conjunto de la deformación por desgarre (A, cataclásitas s.l.) y extensión (B, ultramilonitas y planos ligados a las clorititas) según el modelo de RECHES, (1983).

La orientación del elipsoide de esfuerzo obtenido por uno y otro método es algo distinta debido a las características propias de cada uno de ellos. Mientras que al aplicar el método de GUHA et al. (1983) sobre conjuntos bien definidos de planos se obtienen resultados puntuales y bien contrastables, en el segundo de ellos el análisis estadístico minimiza las variables locales y se obtienen datos de índole más global.

El conjunto de la zona de cizalla afecta a las episienitas de la Etapa I y al granito de Navalcubilla y es, a su vez, anterior a las fallas frágiles tardías de dirección NNE-SSW. Presenta direcciones equivalentes a las citadas por CAPOTE et al., (op.ct.), por lo que parece correlacionable con parte de la "etapa Malagón" de estos autores, interpretada por ellos como ligada a una compresión E-W que genera dos conjuntos de zonas de cizalla (70° y 120°) con movimiento de tipo desgarre.

II.3.2.4.- La deformación en los mármoles y skarn.

Las distintas deformaciones sufridas por los mármoles no se reflejan claramente debido a la facilidad con que éstos recrystalizan. Sin embargo, se ha podido detectar una foliación principal que es posterior al skarn epidotítico, pues el mármol engloba fragmentos de dicho skarn (etapa II) y que es, a su vez, posterior a otra foliación milonítica menos definida y que por su relación cronológica podría corresponder con una foliación metamórfica regional o con la primera etapa de funcionamiento de la falla (etapa I).

Esta deformación ligada a la etapa II produce una intensa orientación de los granos de carbonato, dando lugar a una típica textura milonítica con generación de un bandeo tectónico milimétrico. Los granos de minerales más friables derivados del metamorfismo regional son fracturados y alterados, generándose localmente (caso de la grosularia) sombras de presión y texturas que indican una componente rotacional en la deformación. Las flogopitas son fuertemente deformadas y

reorientadas paralelamente al plano cizalla. La progresiva deformación de estos mármoles genera fenómenos de presión-disolución en los carbonatos produciendo concentraciones en capas de la flogopita. El término extremo de esta evolución es la aparición de rocas fuertemente orientadas y compuestas exclusivamente de flogopita. Así, se observa una evolución gradual de los mármoles no deformados (2-5% flog.) a las flogopititas tectónicas (>60% flog.).

La deformación de los skarns es muy variable, con texturas desde intactas en las zonas menos deformadas a texturas de tipo milonítico en los skarns anfibolíticos sincrónicos con la etapa II; sus aspectos tectónicos son tratados con el resto de las características del skarn en el Cap.III.4. La mayor parte de los planos existentes en la Serie Verde corresponden con los medidos en las ultramilonitas (FIG.14D), esto es, parecen ser planos ligados a la máxima deformación, que es de movimiento normal.

II.3.2.5.- Deformación discontinua dentro de la Serie Verde.

Separando, a rasgos generales, por un lado el exoskarn de alta temperatura y mármoles (Z.S.) y por otro el aposkarn y clorititas (Z.I., FIG.7) aparece una banda de intensa deformación formado por rocas intensamente tectonizadas (cataclasitas, milonitas y ultramilonitas), brechas polimícticas y algunas rocas hidrotermales. Tiene frecuentes anostomasamientos y un espesor máximo de unos 60 m.

Este conjunto es similar al desarrollado a lo largo del contacto granito/Serie Verde aunque la mayor ductibilidad de las rocas implicadas en este caso hace posible el desarrollo de texturas más dúctiles. Las cataclasitas, milonitas y ultramilonitas presentan un contacto gradual con el skarn y ocupan la mayor parte de la banda central.

La cronología entre los distintos procesos y sus relaciones con las rocas asociadas son difíciles de establecer. En general parece que las cataclasitas, milonitas y ultramilonitas son

sincrónicas con el skarn de tipo anfibolítico (engloban fragmentos de dicho skarn y otros previos) y con la deformación ligada a la etapa II en el contacto granito Serie Verde.

Las rocas que forman esta banda son rocas de color muy oscuro, compactas, con marcado bandeado milimétrico muy irregular y definido por variaciones en el tamaño de grano. Predominan las milonitas entre las que se aprecian corredores más oscuros de ultramilonitas y zonas con matriz desorientada que corresponden a cataclasitas.

Tienen una matriz formada por cuarzo, clorita, sericita y microclina de grano muy fino junto con epidota, esfena y albita más esporádicos. Flotando en esta matriz se reconocen porfiroclastos estirados y rodeados por la foliación, de cuarzo, clinopiroxeno, feldespato potásico y rocas variablemente silicificadas y sericitizadas, entre las que se encuentran restos de epidotitas, clinopiroxenitas y de la misma tectonita retrabajada. Los fragmentos, muy heterométricos, presentan formas angulosas a subredondeadas con tamaño comprendido entre los 0.05 y 1 mm. La matriz se encuentra alterada tardíamente, apareciendo una masa de sericita y clorita que en ciertas áreas la sustituye totalmente.

A lo largo del contacto gneis-Serie Verde se observan asimismo restos muy hidrotermalizados de cataclasitas, milonitas y ultramilonitas. Esta banda es la equivalente, en la zona topográficamente superior, a las dos zonas de máxima deformación que se localizan en el contacto granito/Serie Verde y dentro de ésta. Sin embargo, presenta mucho menor desarrollo que ambas.

II.3.2.6.- La deformación en los gneises.

La tectonización dentro de los ortogneises y paragneises es mucho menos intensa que en la Serie Verde y granitos. Aparte de una deformación más o menos generalizada de tipo infra a protocataclásica solo se observan algunos planos de deformación con trituración intensa del feldespato y cuarzo y rellenos de

cuarzo, epidota, clorita y opacos traspuestos a la S₂ regional.

II.3.3.- La deformación tardía ligada a la cloritización (etapa III)

Las estructuras ligadas a esta Etapa no tienen desarrollo cartográfico importante, aunque aparecen abundantes meso y microestructuras ligadas a esta etapa y superpuestas a las de etapa II (FIG.13), a las que localmente reactivan; se caracterizan por cortar y desplazar a las anteriores y por presentar un relleno esencialmente cloritítico. Como estructuras independientes solo se han localizado algunas bandas de deformación y cloritización de potencia métrica y trazado hectométrico con dirección 160-170°. Sin embargo, tienen una considerable importancia metalogénica ya que es fundamentalmente en esta etapa cuando aparece una cloritización tardía con mineralizaciones asociadas sobre las rocas hidrotermales generadas en las Etapas I y II (vg., episienitas de El Berrocal, Arroyo Pedroso, La Ermita. y rocas silicificadas, Cap.III.1). Esta deformación es la que da lugar en Almadenes a la aparición de enriquecimientos en la ley con dirección groseramente N-S (JULLIEN, com.pers.).

Dentro de Almadenes las estructuras ligadas a esta etapa solo son dominantes en el contacto granito-Serie Verde, y aunque localmente se observan estructuras de tipo milonítico en las clorititas, nunca llegan a tener la importancia que tiene la etapa II. Fuera de esta zona solo se asocian a esta etapa III pequeños planos de deformación con una orientación local de los granos de cuarzo y filosilicatos. Finalmente, son atribuibles a esta etapa bandas de brechas y kink bands de dirección aproximada N-S.

En los mármoles esta etapa III genera algunas microcizallas tardías de poca importancia rellenas de talco, micas, carbonatos recristalizados a grano fino y clorita incolora.

El estudio estructural de esta etapa se ha realizado sobre

DEFORMACION HERCINICA

* fase 1	Pliegues tumbados?	Foliación casi oblitterada
* fase 2	Cabalgamientos (130° β =24°SW)	Foliación principal (130° β =40°SW) Cabalgamientos Metamorfismo alto grado con migmatización
* fase 3	Esquistosidad crenulación (0-10° i=60°S)	Esquistosidad crenulación local Pliegues Local retrometamorfismo
* fase 4	No observada	

DEFORMACION TARDIHERCINICA

* Etapa I	Fracturas tensionales (90-100°)	Episienitización	EXTENSION	Porfidos graníticos
* Etapa II	Cizalla normal-direccional(100-130° β =45-60°SW) a) σ_1 =150°i=26°N σ_2 =110°i=55°SE σ_3 =47°i=19°SW b) σ_1 =84°i=24°E σ_2 =12°i=40°S σ_3 =151°i=43°NW c) σ_1 =60°i=80°NE σ_2 =180°i=20°S σ_3 =92°i=10°W	Alteración ácida Silicificación	EXTENSION ↓ EXTENSION	Diques microdioríticos COMPRESION? ↓ EXTENSION
* Etapa III	Falla normal (160-180° β =60 a 90°N) a) σ_1 =42°i=76°NE σ_2 =166°i=14°SE σ_3 =82°i=20°W b) σ_1 =90°i=88°E σ_2 =8°i=8°N σ_3 =98°i=2°W	Cloritización	EXTENSION	Diques microdioríticos
* Etapa IV	Fallas normal-direccionales (15° y 60°)		SEMIGRABENS	Filones cuarzo

CUADRO IV.- Cuadro comparativo entre las distintas etapas de deformación hercínica y los fenómenos metamórficos, hidrotermales y magmáticos asociados observados en el área de Almadenes. Las orientaciones de los ejes del elipsoide de esfuerzos para cada etapa tardíhercínica son aproximadas y han sido calculadas según la metodología descrita en el texto (FIG.17) según el método de GUJA et al. (1983).

dos conjuntos: sobre la falla de la cantera de Almadenes (conjunto a, IIIa, FIG.12b y 17b), en la que se reconoce un plano "C", una débil esquistosidad "S", una lineación y unos planos asociados y sobre un sistema conjugado de fracturas a favor de las cuales las clorititas sustituyen a las ultramilonitas (conjunto b, IIIb). El primer caso es el único punto donde se han observado estructuras C-S en las clorititas y por lo tanto su interpretación es similar a la expuesta previamente en el Cap.II.3.2.3. Las estructuras del conjunto IIIb son claramente frágiles y la determinación del elipsoide se ha realizado mediante el esquema clásico de ANDERSON (1951, en RECHES, 1983). En ambos casos, la orientación de éste es muy parecida y corresponde a un sistema con σ_1 vertical, esto es, con fallas de tipo normal de orientación similar a los del conjunto IIc (FIG.17, CUADRO IV).

Dentro de este esquema general, la evolución de la etapa II a la III se produce únicamente por una variación en las condiciones reológicas desde las dúctil-frágiles de la etapa II a las esencialmente frágiles de la III, en un régimen progresivo de normal-direccional a normal.

II.4.- LA DEFORMACION POSTUMA (IV).

Finalmente existe una fracturación frágil, posterior e independiente de las anteriores, denominada Etapa IV. Desarrolla fracturas, parcialmente rellenas de cuarzo (FIG.19) con abundantes reactivaciones de las estructuras ligadas a las etapas I a III y desarrollo de brechas que indican una compleja historia tectónica, fundamentalmente de desgarre. A grandes rasgos estas estructuras presentan un trazado cartográfico sinuoso que es el resultado del relevo de distintas fracturas de menor entidad. En el área de Almadenes las estructuras más importantes son filones de cuarzo sin mineralización apreciable y de gran desarrollo longitudinal (hasta 5 km.), así como múltiples fracturas sin relleno hidrotermal (FIG.3). Las primeras, de dirección NNE-SSW y buzamientos altos (70-85°) al Este, se corresponden con desgarres con cierta componente normal

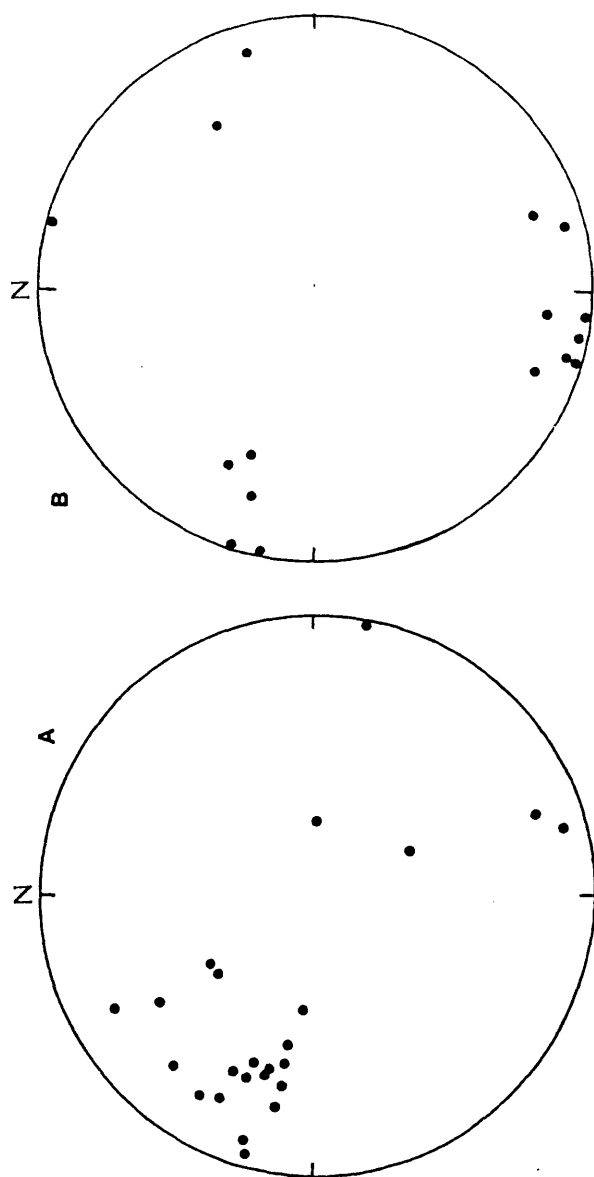


FIG. 19.- Proyección estereográfica de polos de planos de filones de cuarzo (A) y diques básicos (B).

que rápidamente se amortiguan. Estas fracturas limitan la mineralización de Almadenes por el SE y producen un pequeño basculamiento de la estructura que es responsable de una dispersión de los planos previos a un lado y otro de la fractura. Parte de ellas han rejugado durante el ciclo alpino y limitan localmente el Cretácico.

Esta etapa es parcialmente correlacionable con la deformaciones frágiles de edad muy tardía y citadas como de la "etapa Hiendelaencina" (CAPOTE et al., 1986) aunque el esquema parece ser bastante más complejo que el propuesto por estos autores.

II.5.- OTROS ELEMENTOS ESTRUCTURALES.

II.5.1.- Los diques básicos

Cortan al granito y rocas metamórficas mostrando tres direcciones preferentes (FIG.19); existe un conjunto temprano, de dirección 100° y β 85° N, y otro más tardío formado por un sistema conjugado y posterior de dirección 20° β 80° E y 160° β 78° W. Ambos conjuntos de diques se emplazan a favor de las estructuras ligadas a las etapas I y III, respectivamente, con las que están ligados cronológicamente.

II.5.2.- Las brechas

II.5.2.1.- Brechas hidráulicas en el interior de los granitos

Este tipo complejo de litología aparece con morfologías de tipo lentejón o tubular (FIG.10) y dimensiones métricas dentro de los granitos de tipo proto y cataclasítico, a los que corta con contactos muy netos. De visu su rasgo característico es que están compuestas por granos redondeados de cuarzo de tamaño hasta centimétrico flotando en una matriz gris clara de grano muy fino. Parecen ser tardías respecto a la deformación ligada a la etapa II. Presentan relaciones poco claras con el granito silicificado y con las clorititas, aunque se suponen previas a éstas, pues los planos tectónicos asociados a ellas cortan a las brechas hidráulicas.

Microscópicamente están compuestas por granos heterométricos

de cuarzo (>95%) angulosos a redondeados y bastante deformados con poco feldespato potásico y plagioclasa (An_{20-25}) sericitizada. Estos granos "flotan" en una matriz formada por cuarzo de grano muy fino, sericita orientada y clorita muy accesoria.

Estas rocas son mineralógica y texturalmente similares a las descritas por CHEILLETZ y GIULIANI (1982) en el contacto de episienita-granito del macizo de Lovios e interpretadas como resultado de fracturación de la roca bajo la influencia de sobrepresiones locales de fluidos.

II.5.2.2.- Brechas polimícticas

Estas brechas forman como cuerpos lentejonares, subconcordantes con las directrices estructurales de la banda de deformación, de desarrollo muy irregular y que se encuentran dentro de la banda de milonitas y ultramilonitas en el interior de la Serie Verde; presentan un contacto neto con el encajante. Tienen dimensiones muy variables desde métricas hasta grandes masas de dimensiones decamétricas (50 m.), localizadas estas últimas fundamentalmente en los extremos de la mineralización, donde los ortogneises y el granito se encuentran en contacto (FIG.7). Estas brechas polimícticas representan una edad más tardía que la deformación principal ligada a la etapa II y están relacionadas con procesos posteriores al skarn anfibólico y previos o sincrónicos a las clorititas de la etapa III.

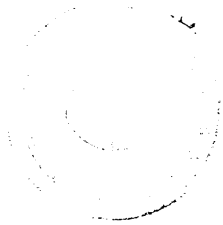
Están caracterizadas por tener entre un 50 y 90% de matriz en la que flotan de una manera muy irregular fragmentos angulosos a subangulosos muy heterométricos (0.2 mm.- 100 mm.) de roca. La matriz es de grano fino a muy fino y está compuesta por cuarzo, clinoanfibol (anal.78-83, ANEXO II), sericita (anal.15-20, ANEXO II), albita, metálicos (esfalerita, scheelita), adularia, clorita (diabanita, anal.67-68, ANEXO II), calcita, dolomita, epidota, granate, esfena, fluorita, prehnita y vidrio en proporciones muy variables. Localmente los fragmentos flotan en un cemento de cristales de albita con cuarzo muy accesorio. Los

fragmentos existentes en estas brechas son de composición muy variada, habiéndose reconocido porfiroclastos de

- Mármol dolomítico en gruesos granos recrystalizados
- Gneises intensamente alterados (silicificados, cloritizados)
- Cuarzo hidrotermal muy mayoritario.
- Feldespato K muy sericitizado o sustituido por carbonatos
- Granates grandíticos anisótropos
- Epidotitas con o sin esfalerita
- Skarn actinolítico
- Periskarn
- Clorititas
- Las propias tectonitas y brechas retrabajadas

Las situadas en las cercanías de los gneises o a lo largo de los contactos de éstos con los granitos presentan una matriz de epidota, clorita, cuarzo y opacos, entre los que flotan fragmentos corroidos de feldespato potásico muy sustituido por clorita, moscovita y adularia. Esta brechificación conlleva una intensa venulación tardía de tipo hidrotermal que está caracterizada por asociaciones similares a las de la alteración tardía de la Serie Verde y por lo tanto se describen conjuntamente.

Estas rocas han sido interpretadas como tobas de origen volcánico (VINDEL, 1980) ligadas a un supuesto complejo volcanosedimentario. Sin embargo, la presencia de fragmentos del skarn y la mineralogía de bajo grado excluye tal posibilidad.



III.- ASPECTOS PETROGRAFICOS DE LAS PRINCIPALES LITOLOGIAS HIDROTHERMALES

Las rocas que aparecen en el área de Almadenes se han agrupado en tres conjuntos: rocas ígneas hercínicas, gneises y "Serie Verde", cada uno de ellos formado por los protolitos y las rocas fruto de las alteraciones tectónicas e hidrotermales superpuestas y ligadas, en su mayor parte, a la zona de cizalla.

La alteración hidrotermal superpuesta a la deformación de las rocas graníticas ha dado lugar a episienitas durante la etapa I, una silicificación, sericitización, y cloritización (alteración hidrotermal ácida) durante la etapa II y una cloritización (Clorititas I) durante la III. Sobre los mármoles y rocas de silicatos cálcicos se genera un skarn polifásico variablemente deformado y unas clorititas (Clorititas II); sobre los gneises aparece una alteración ácida similar a la de los granitos y una skarnificación. Finalmente, y en todas estas litologías, aparecen cuerpos irregulares de brechas, milonitas y masas y venas de cuarzo, calcita y otros minerales hidrotermales.

III.1.- LA ALTERACION HIDROTHERMAL SOBRE LOS GRANITOS

III.1.1.- Aspectos generales

En relación directa con la intensa deformación polifásica existente en la banda de cizalla se desarrolla un conjunto de alteraciones hidrotermales sincrónicas con las sucesivas etapas tectónicas. Estas alteraciones se localizan dentro del granito a lo largo de una banda de unos 100-150 m. de potencia y adosada a la Serie Verde en donde la superposición de las alteraciones no permite por lo general discriminar la zonación e intensidad real de cada una.

Las alteraciones hidrotermales dominantes en la zona de Almadenes son las ligadas a la etapa tectónica II (Cap.II); a grandes rasgos se observa un tránsito gradual de la adamellita

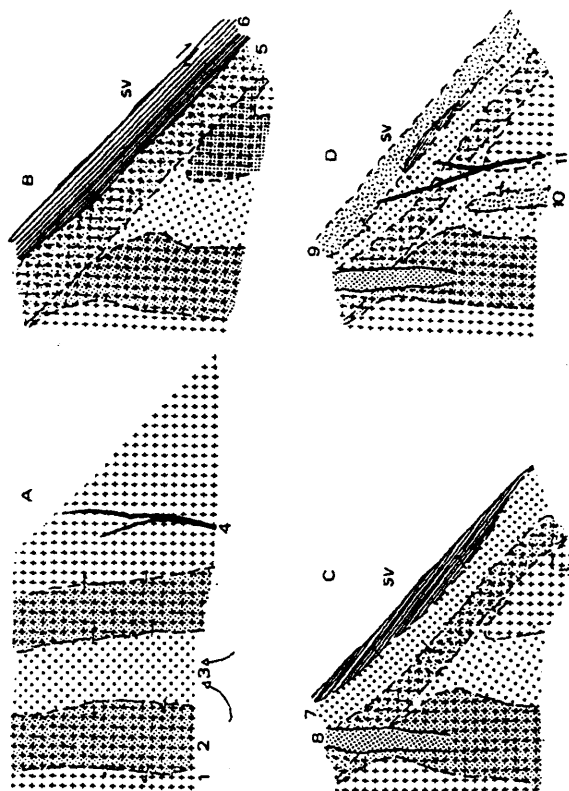


FIG. 20. - Esquema de la evolución tectónica e hidrotermal sobre las rocas graníticas. (A) Formación de fracturas distensivas y episienitización asociada (Etapa I) (1) Adaeillita (2) Adaeillita en vía de episienitización (3) Episenita. Intrusión de la primera generación de diques diabásicos (4). (B) Etapa II de deformación principal. Formación de cataclasitas (5) con alteración ácida asociada y ultraamionitas (6). (C) Silicificación del granito (7) y formación de brechas hidráulicas (8). (D) Etapa III con cloritización sobre las ultraamionitas y granito silicificado (clorititas 1, 9) y episienitas (clorititas III, 10). Intrusión de la segunda generación de diques diabásicos (11). SV es la Serie Verde, en contacto con el granito desde (C).

regional del núcleo del macizo de Otero (descrita en la Primera Parte) a rocas de tipo ultramilonítico a través de rocas variablemente deformadas y afectadas por una alteración hidrotermal ácida; éstas, a su vez, están localmente sustituidas por clorititas I ligadas a la etapa III (FIG.6 y 10). La primera alteración hidrotermal, la episienitización asociada a la etapa I, solo aparece relictas en zonas no afectadas por la alteración hidrotermal posterior. Los contactos suelen ser bastante graduales y progresivos, excepto en los términos más deformados (ultramilonitas y brechas hidráulicas) y en las alteraciones tardías, donde son absolutamente netos. Las relaciones tectónica-alteración hidrotermal en el granito quedan reflejadas en la FIG.20.

La compleja evolución tectónica del área indica que el contacto actual de las rocas graníticas con la Serie Verde no corresponde al contacto intrusivo original y la historia tectónica de ambos conjuntos solo es claramente correlacionable a partir del momento en que ambos se ponen en contacto tectónico durante la etapa II.

III.1.2.- Las episienitas.

Tanto en el afloramiento de la cantera de Cerro de Almadenes como en masas lenticulares dentro del granito aparecen rocas mayoritariamente feldespáticas, de tonos rosados, similares a las denominadas episienitas feldespáticas. Estas rocas están caracterizadas por una intensa desilicificación del granitoide original y sincrónica, por lo general, con precipitación complementaria de feldespatos. La alteración suele ser canalizada a lo largo de fracturas o más concretamente, áreas tectonizadas por las que existe circulación hidrotermal. Si no existe precipitación de feldespatos la roca resultante es muy vacuolar (LEROY, 1983), pudiendo llegar a tener hasta un 25% de porosidad secundaria (COVENEY, 1981). Las cavidades pueden ser rellenadas posteriormente por minerales tardíos (cloritas, cuarzo, metálicos), lo que confieren un indudable interés

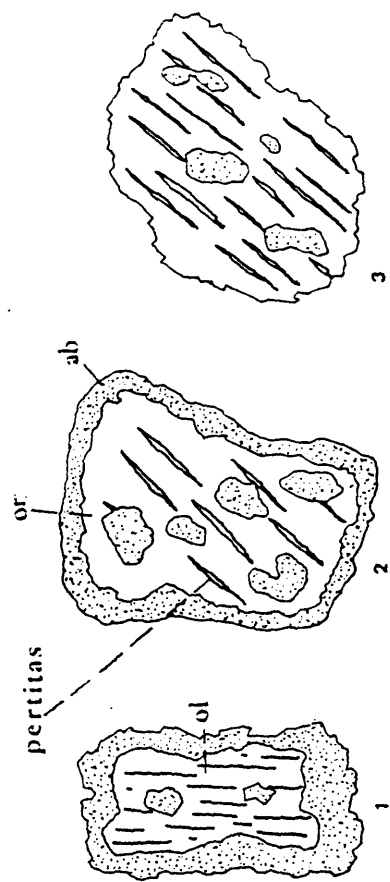


FIG. 21. - Esquemas de la evolución del proceso de albitización durante la episensitización de feldespatos. (1) de plagioclasas (2) y (3) de feldespato potásico.

metalogénico a estas rocas. Estas rocas suelen conservar durante los primeros estadios (desilicificación, feldespatización) las texturas ígneas primarias, aunque posteriormente pueden desaparecer por efecto de las alteraciones tardías. La precipitación de los feldespatos o minerales tardíos conlleva a su vez una pérdida de porosidad y por ello un descenso en la capacidad de circulación de fluidos, por lo que las últimas etapas hidrotermales se canalizan a lo largo de redes de fracturas ligadas a pulsos deformativos tardíos.

Aunque el término episienita se ha diversificado ultimamente y se relaciona con abundantes tipos de alteración hidrotermal subsolidus de granitos que conllevan desilicificación (episienitas micáceas y feldespáticas, LEROY, op.ct., CHEILLETZ y GIULLIANI, op.ct.), se prefiere seguir la moderna clasificación de CATHELINEAU (1985) que restringe el término episienita a aquellas rocas producto de la alteración hidrotermal, con disolución parcial o total del cuarzo y precipitación de feldespatos alcalinos por la acción de disoluciones subsaturadas en sílice en desequilibrio con el granito. Las alteraciones filíticas tardías muy típicas en los últimos estadios de las episienitizaciones (episienitas micáceas) las denominamos clorititas (Clorititas III) para evitar confusión.

Así, las episienitas están formadas mayoritariamente por feldespatos alcalinos, microclina (microclinitas) - adularia y/o albita (albititas). Aunque las episienitas citadas en otros sitios del mundo son mayoritariamente de tipo albitítico (PASCAL, 1979) se han descrito también tipos intermedios (LEROY, 1978b, CHEILLETZ y GIULLIANI, 1982) o microclinitas (CHEILLETZ y GIULLIANI, op.ct., LEROY, 1983) o incluso rocas con disolución del cuarzo sin recrecimiento de feldespatos (CATHELINEAU, 1985).

Las episienitas han sido descritas en abundantes lugares del mundo, vg., China (GIULLIANI, 1985), Francia (PASCAL, 1979,

CATHELINEAU, 1985, LEROY, 1978, 1984), y en España, en Galicia (CHEILLETZ y GIULLIANI, 1982, GOUANVIC, 1983), Avila (SAAVEDRA y ARENILLAS, 1979a y b, 1982) y Salamanca (ARNAIZ et al., 1985). Recientemente se han observado mineralizaciones de Sn-W-Cu-Zn-Pb ligadas a ellas en el Sistema Central (TORNOS y CASQUET, 1984, LOCUTURA y TORNOS, 1985); aunque la mayor parte de las episienitas citadas por estos autores presentan mineralizaciones, a veces de interés económico, de U y en menor grado de Sn y W, las del Sistema Central Español son las primeras citas de paragénesis con Cu, Pb y Zn.

Las episienitas aparecen en Almadenes como lentejones relictos de roca poco o nada deformada dentro de la zona de cizalla, aunque en otras áreas cercanas (FIG.3) se observa la episienitización como un proceso local ligado a fracturas de tensión asociadas a las estructuras mayores, con dirección 110-120° y gran recorrido (El Berrocal, La Ermita, Arroyo Pedroso ...). Las microtexturas ligadas esta etapa I, han quedado casi totalmente obliteradas por el crecimiento metasomático, por lo que sólo son observables en las zonas menos alteradas. La fuerte alteración ácida asociada a la etapa II, que destruye en sus primeros estadios a los feldespatos, hace que en Almadenes las episienitas aparezcan solo como relictos. La morfología original de los cuerpos episieníticos es difícil de establecer, pero por correlación con macizos bien estudiados (CHEILLETZ y GIULIANI, 1982, LEROY, 1978a) y por lo observado en otros lugares del Guadarrama parecen corresponder a masas lenticulares que se acuñan lateralmente y en profundidad.

En ningún punto se ha observado el contacto original del granito regional inalterado con la episienita, aunque a veces quedan restos de éste parcialmente episienitizado (granitos en vías de episienitización) dentro de la episienita propiamente dicha. Por otro lado, el paso de las episienitas a zonas más tectonizadas producto de la etapa II es variable observándose, por lo general, una fracturación irregular y desarrollo de

pequeños granos de feldespato en mortero junto con sericita y cuarzo de grano fino entre los que aparecen granos mas gruesos de feldespato deformados. La evolución textural desde estos términos (infra y protocataclasitas) hacia rocas cataclasíticas es similar a la que se observa en los granitos no episienitizados. Esta superposición de procesos tectónicos oblitera las alteraciones laterales y tempranas de la episienitización sobre el granito.

Las episienitas estan compuestas básicamente por albita ($Ab_{80-100} An_{0-5} Mc_{13-17}$, anal.4-5, ANEXO II), feldespato potásico (microclina, $Mc_{94-98} Ab_{2-6}$, anal.3-5, ANEXO II) en cantidades variables y en forma de gruesos cristales (hasta 5 cm.) subdiomorfos y variablemente deformados, con abundantes inclusiones. Entre ellas destacan las de óxido de hierro a favor de planos de exfoliación, que dan el color característico a la roca. Menos frecuentemente aparecen minerales relictos de la adamellita regional, como el cuarzo y la clorita (derivada de biotita) o minerales de neoformación, como cuarzo hidrotermal, moscovita y clorita intersticial. Como accesorios en estas rocas hay fluorita intersticial y pirita en cristales milimétricos.

En base al feldespato dominante se han distinguido dos términos extremos: las albititas, compuestas principalmente por plagioclasa sódica, y las microclinitas, volumétricamente accesorias y formadas por feldespato potásico. Existen entre ambos extremos pocos términos intermedios, pues generalmente las rocas evolucionan rápidamente hacia términos albitíticos.

La alteración del granito se lleva a cabo mediante reemplazamiento de los feldespatos a la vez que el cuarzo se disuelve y la biotita se cloritiza y posteriormente desaparece. La sustitución de la plagioclasa se realiza mediante el desarrollo inicial de un borde albitico que se expande hacia el interior del cristal o bien como manchas irregulares que crecen hasta la completa sustitución del mismo (FIG.21). La

albitización del feldespato potásico está ligada al desarrollo de abundantes pertitas en damero superpuestas a las originales en "string" que crecen hasta sustituir a la totalidad del cristal.

Posterior al evento principal de disolución y alcalinización se observa una silicificación tardía en forma de masas intersticiales de cuarzo netamente hidrotermal con clorita vermicular. Sincrónica a este proceso aparece una microclinización que sustituye a la albitita inicialmente a favor de fisuras, llegando en los estadios finales a formar grandes masas de microclina, a veces pertítica, en las que aparecen como relictos granos de albita corroída.

Esta evolución mineralógica de las episienitas es similar a la descrita por CATHELINEAU (1985) para las episienitas de tipo II, con albita dominante.

III.1.2.1.- Discusión sobre los mecanismos de formación de episienitas.

Existen diversos modelos, desde magmáticos a hidrotermales para explicar la procedencia de los fluidos subsaturados en sílice que provocan la formación de episienitas, tales como:

- Metasomatismo alcalino producido por fluidos tardimagmáticos en equilibrio los términos más diferenciados de magmas alcalinos profundos, producto de la fusión parcial del manto (SAAVEDRA y ARENILLAS, op.ct.), y que ascienden por fracturas regionales profundas.
- Fluidos tardimagmáticos (GIULIANI y CHEILLETZ, 1983, FONTEILLES y PASCAL, 1985a y b) enriquecidas en álcalis y en equilibrio con rocas graníticas, que autometasomatizan la roca en las etapas tempranas de la circulación hidrotermal y en relación directa con filones y greisenes con W-Sn. Un origen similar proponen APARICIO et al. (1983).
- Aguas meteóricas calentadas y puestas en circulación por calor residual de cuerpos graníticos ya consolidados (LEROY, 1978,

CATHELINEAU, 1985, 1986, LOCUTURA y TORNOS, 1987), produciéndose un fenómeno convectivo con descenso de fluidos fríos de mayor densidad y ascenso de estos fluidos calentados a favor de planos de debilidad. POTY et al. (1986) asocian este conjunto de fenómenos magmáticos e hidrotermales tardíos directamente asociados a las episienitas a un ascenso del manto al final del ciclo hercínico, que produciría un anómalo flujo térmico y la intrusión de microgranitos y lamprófidos.

Independientemente del origen último de los fluidos ascendentes (magmáticos o meteóricos), la homogeneidad de datos existentes sobre temperaturas (350-400°C) y presión (<1 kb) de formación de episienitas a nivel general (LEROY, 1978, 1984, CATHELINEAU, 1983a, 1985, GIULIANI, 1985) indican unas condiciones muy constantes para su formación.

En el caso de Almadenes, los rangos de presión y temperatura (Cap.VII.3) indican que la alcalinización y disolución de la sílice son fenómenos inequívocamente hidrotermales subsolidus ligados a fracturas. Se trata, pues, de un fenómeno distinto e independiente de la feldespatización y albitización tardimagmática de granitos muy diferenciados (POLLARD, 1983).

Los datos isotópicos son bastante claros. CATHELINEAU (1986) cita para el proceso de episienitización edades posteriores en 30 y 40 m.a. a las de la consolidación del granito; asimismo, los datos isotópicos existentes (NEGGE et al., 1986, POTY et al., 1986) indican que los fluidos son compatibles con un sistema abierto y equivalentes a los de sistemas geotérmicos actuales, con un origen meteórico y metamórfico, nunca magmático. Sus edades en el marco del Hercínico Europeo abarcan desde el Pérmico Inferior al Jurásico.

La disolución y transporte de grandes cantidades de sílice, parece un proceso hidrotermal en principio incompatible con el carácter aparentemente saturado de ésta en los fluidos

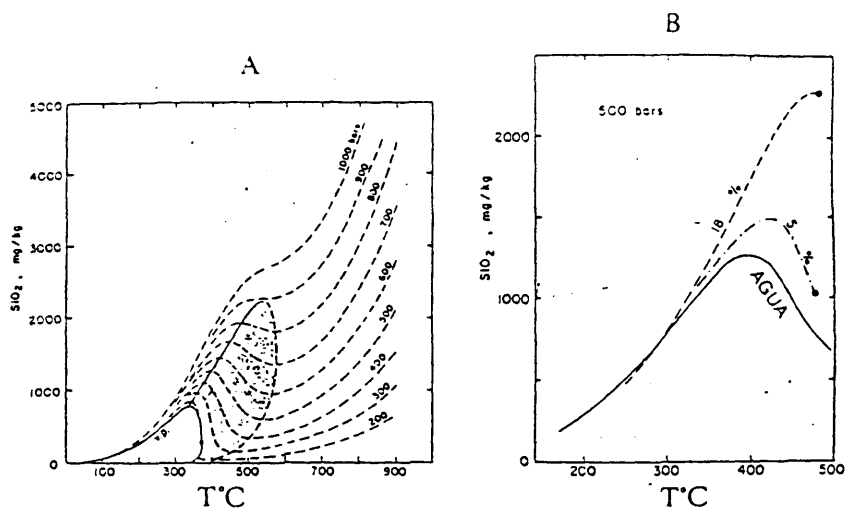


FIG. 22.- Solubilidad del cuarzo en agua. (A). En agua pura a las presiones indicadas. La zona sombreada corresponde a la de solubilidad retrógrada. (B) En agua con 0%, 5% y 18% NaCl a 500 bars. Esta última inhibe la disolución retrógrada de la sílice. Tomado de FOURNIER (1985).

relacionados con granitos. Este fenómeno queda claramente explicado a partir de la interpretación de las curvas de la solubilidad de la sílice en agua (KENNEDY, 1950, en HOLLAND y MALININ, 1979, WALTHER y HELGESON, 1977, FOURNIER, 1985), que son fuertemente dependientes de la presión y temperatura (FIG.22). Estas curvas muestran en el rango de formación de las episienitas un fuerte incremento de la solubilidad del SiO_2 , que abarca desde los 520°C a 900 bars a los 340°C a lo largo de la curva líquido-vapor (FOURNIER, op.ct.) y que permite que fluidos saturados en sílice y en equilibrio con el granito al llegar a estas condiciones queden subsaturados en cuarzo, disolviendo el existente en la roca; si la relación fluido/roca es alta, se pueden llegar a disolver grandes cantidades. A conclusiones similares han llegado LEROY (1978) y CATHELINEAU (1986). La precipitación de feldespatos alcalinos parece estar ligada a la expansión de los campos del feldespato potásico y albita a costa de las micas por el incremento del pH motivado por la disolución retrógrada del cuarzo; la presencia de albita o microclina queda definida por la relación $a\text{K}^+/a\text{Na}^+$ del fluido, definida a su vez por la temperatura y pH del fluido en supuesto equilibrio con el granito (HENLEY et al., 1984, BOWERS et al., 1984).

La presencia de fluidos poco salinos (NaCl eq. 0-12%, CATHELINEAU, 1984, LEROY, 1978, 1984) es característica de este tipo de alteración metasomática, ya que a temperaturas superiores a los 300°C la salinidad de la disolución disminuye sensiblemente la solubilidad de la sílice y para salinidades superiores al 18% no existe solubilidad retrógrada (FOURNIER, 1985). Esto implica que con fluidos progresivamente menos salinos la posibilidad de formación de episienitas es mayor.

III.1.3.- La alteración ácida ligada a la etapa II

Este proceso afecta de manera importante a los granitos inalterados, granitos en vías de episienitización y episienitas; a estas litologías se superpone una tectonización progresiva a la que va ligada una alteración hidrotermal ácida de tipo

sericitización - cloritización - silicificación (tipo filítico de ROSE Y BURT, 1979). La intensidad de esta alteración suele ser proporcional a la de la deformación tectónica; las características de la roca previa son discriminables hasta los términos protocataclasíticos (se conservan parcialmente los feldespatos), pero a partir de éstos la roca original es irreconocible.

De visu se observa un tránsito gradual con pérdida inicial de la biotita, y posterior de los feldespatos, a la que se superpone el desarrollo de cuarzo, clorita y sericita, que llegan finalmente (en las cataclasitas) a formar la mayor parte de los componentes de la roca.

La evolución se manifiesta petrográficamente en una sucesión gradual y sincrónica con la deformación, de los distintos minerales y cuyos rasgos generales han sido expuestos en el cap. II. Los feldespatos son sustituidos por cuarzo, clorita y sericita; la biotita pasa inicialmente a moscovita (anal. 33-37, sericitas tempranas, 7-12, tardías, ANEXO II) y clorita pseudomorfa (rípidolita, anal. 56-57, ANEXO II), que a su vez son sustituidas por una clorita más tardía. A lo largo del proceso el cuarzo va incrementando su volumen relativo por desestabilización de los feldespatos y aporte de sílice. Los minerales accesorios apatito y circón, se conservan a lo largo del proceso hidrotermal. El primero sufre diversos fenómenos de fracturación, disolución y recristalización, mientras que el segundo no muestra variaciones apreciables.

III.1.4.- El granito silicificado

Esta roca es característica de las zonas más intensamente hidrotermalizadas, donde aparece como resaltes morfológicos verdosos masivos muy compactos, con poca o nula orientación interna y diaclasado apretado. Se encuentra habitualmente sustituyendo a los granitos cataclasíticos y a las ultramilonitas del contacto con la Serie Verde. El contacto con

las últimas es absolutamente neto y oblicuo a la fábrica planar tectónica, mientras que el contacto con las otras rocas es rápido, pero menos brusco. En la mayor parte de las áreas esta roca ha sustituido totalmente a la ultramilonita y junto con las clorititas I que la sustituyen a su vez jalonan el contacto granito - Serie Verde (FIG.6 y 10).

La formación de esta roca es claramente posterior a la etapa II (sustituye a las ultramilonitas ligadas a esta etapa) y anterior a la etapa III, ya que es reemplazada por las clorititas I. El cuarzo queda en forma de gruesos cristales alotriomorfos (hasta de 1 cm.) y heterométricos, con abundantes sartas de inclusiones fluidas secundarias. La matriz está compuesta por pequeños granos de cuarzo inmersos en una pasta de clorita (ripidolita, anal.82-85, ANEXO II), sericita (anal.42-43, ANEXO II) muy interpenetrados y deformados, con cantidades locales y accesorias de clinozoisita, esfena, scheelita, casiterita, opacos (calcopirita, pirita, ilmenita alterada a leucoxeno), esfalerita, metamicticos muy abundantes, fluorita, albita y gruesos granos de apatito alotriomorfo. Es frecuente la presencia de granate almandínico ($\text{Alm}_{70-72} \text{Sp}_{18-19} \text{Gr}_{2-3} \text{Py}_8$, anal.79-80, ANEXO II) intercrecido con el cuarzo y sustituido por clorita.

A estas rocas BARBIER (1986) las denomina endoskarns, lo que es erróneo, ya que no existe metasomatismo cálcico apreciable y los granates son de tipo almandínico.

III.1.5.- Alteración hidrotermal ligada a la deformación III.

III.1.5.1.- Clorititas sobre los granitos (Clorititas I)

En relación directa con la etapa III y a lo largo de la zona de contacto granito-Serie Verde, donde la deformación es más intensa, se genera una alteración hidrotermal consistente en una cloritización que sustituye tanto al granito como a la Serie Verde (exoskarn) con una potencia variable entre 1 y 15 m. y que enmascara el contacto original entre ambos conjuntos

ETAPA I (Epistematización)	ETAPA II (Alteración ácida)	ETAPA III (Cloritización)	ETAPA IV
Adamellitita Q-Fk-Plag +St	Infracateclasitas a Ultramylonitas Q+Ms+Cl+Fs+Plag +Alm	Cloritita I sobre granito Cl+Q+Sers+Fluo+Ep+Anf+Met	
Granito vía epis. Fk+Ab+Q+Cl+Ms		Silicificación Q+Ms+Cl+Ab +Alm	
Epistematita • Albitita Ab+Cl+Q+Mc • Microclinita Mc+Ab+Cl+Q		Cloritita III sobre epistematita Cl+Sers+Q+Fluo	
Silicificación Mc+Q+Ab+Cl		Brechas hidráulicas	
		----- Perlskarn ----- (Cl, Ep, Anf, Q, Fluo, Met)	
		----- Feldespatización ----- (Ab, Fk, Cl, Ms)	
		----- Venas hidrotermales -----	

CUADRO V.- Relaciones entre la tectónica y alteración hidrotermal de rocas graníticas.

litológicos.

La cloritita I es una roca de color verde oscuro, grano muy fino y con grado de orientación variable. Presenta desde texturas de tipo milonítico, ligadas a la etapa de deformación III, hasta texturas postcinemáticas de tipo fibrosorradiado. Sustituye a la ultramilonita de una forma neta a favor de planos ligados a esta etapa III. Esta cloritita también sustituye al granito hidrotermalizado mediante un contacto gradual con incremento de la proporción relativa de clorita frente a la de sericita y cuarzo. La diferenciación entre clorititas I generadas sobre rocas graníticas o las clorititas II desarrolladas sobre el skarn no siempre es fácil, pero el rasgo discriminatorio fundamental entre ambas parece ser la presencia de sericita y de mayores proporciones de cuarzo en las desarrolladas sobre las rocas graníticas. En las segundas la sericita está casi totalmente ausente, el cuarzo es accesorio y siempre tardío y la epidota y anfíbol son relativamente abundantes.

Petrográficamente estas clorititas I son rocas formadas por más de un 50% de clorita (ripidolita férrica, anal.69-70, ANEXO II) con proporciones variables de cuarzo y sericita (anal.21-23, ANEXO II), y con cantidades accesorias de anfíbol, fluorita, metálicos, grafito, apatito y metamicticos. Parte de estos minerales indican una cierta interacción entre las rocas calcosilicatadas y el granito, al igual que sucede en el caso de las ultramilonitas. Localmente se observan granos blindados en clorita de albita o granate, fuertemente desestabilizados, que son posibles relictos del granito hidrotermalizado y/o las ultramilonitas. La complejidad de la deformación hace que se observen distintas generaciones de cloritas cementantes entre sí. Así, la clorita mayoritaria (ripidolita) con anisotropía verdosa, es cortada por venas de clorita verde y anisotropía violácea y otra más tardía amarillenta (clinocloro).

La mineralización metálica aparece restringida al contacto con la Serie Verde. Consiste en escasos granos de tamaño milimétrico diseminados en la clorita y cuarzo, de ilmenita (retrogradada a leucoxeno), scheelita, casiterita, esfalerita (anal.26-29, ANEXO II), estannina (anal.1-3, ANEXO II), calcopirita (anal.11-15, ANEXO II) y pirita. Como rasgo más característico, la estannina aparece como intercrecimientos con la calcopirita o formando películas entre ésta y la esfalerita.

III.1.5.2.- Las clorititas sobre episienitas (Clorititas III).

En diversos lugares (FIG.3) se ha observado dentro de las zonas episieníticas bandas de rocas cloríticas que forman lentejones paralelos a la dirección de estas episienitas (110°), y que presentan un contacto absolutamente neto con éstas. Son rocas formadas por agregados poco o nada orientados de cristales milimétricos subidiomorfos de clorita (ripidolita, anal. 86-88, 106-111, ANEXO II) y sericita (anal.28, 38-41, ANEXO II) en proporciones variables, junto con cuarzo alotriomorfo y fluorita accesorios. Criterios cartográficos, así como geoquímicos (cap. V.1.) indican que estas clorititas III son producto de la alteración hidrotermal directa y tardía de las episienitas y son equivalentes, por lo tanto, a las llamadas episienitas micáceas por CHEILLETZ y GIULIANI (1982). Se diferencian de las clorititas I descritas anteriormente por su poca o nula presencia de cuarzo y otros minerales accesorios. La falta de relaciones espaciales con otros tipos litológicos que no sean las episienitas hace difícil establecer su cronología relativa en el proceso. Sin embargo la poca deformación que muestran, menor que la de las episienitas encajantes, y los datos geotermobarométricos (cap. VII.1.) indican una cierta coetaneidad con el resto de la alteración clorítica.

III.1.6.- El periskarn desarrollado sobre granitoides.

El skarn desarrollado sobre las rocas graníticas variablemente tectonizadas presenta muy poca entidad debido básicamente a que el actual contacto granito-Serie Verde es

tardío, y como se verá posteriormente, es sincrónico únicamente con la etapa de aposkarn. Esto supone la inexistencia de un intercambio metasomático temprano entre ambos conjuntos, existiendo únicamente una pequeña percolación tardía de tipo infiltracional.

Ya que el término endoskarn engloba al skarn desarrollado sobre la roca ígnea generadora de los propios fluidos metasomáticos (KERRICK, 1977), no parece correcto su empleo en nuestro caso dada la desconexión temporal y genética entre ambos. Por ello es preferible el término de periskarn para referirse a alteraciones de tipo skarn sobre cualquier roca silicicoaluminica.

El periskarn aparece en forma de venillas, más abundantes en las cercanías del contacto con la Serie Verde, y de pequeñas masas, a veces orientadas y deformadas, que están compuestas principalmente por pequeños cristales de epidota, clorita, actinolita, biotita verde, cuarzo y/o fluorita. A veces está mineralizado con una diseminación de scheelita, esfalerita y calcopirita en granos milimétricos. Posiblemente sea sincrónico con el desarrollo del skarn anfibolítico y clorititas II en el exoskarn.

Un cierto metasomatismo cálcico se aprecia asimismo en las ultramilonitas y clorititas I, donde aparecen minerales característicos de skarn.

III.1.7.- Procesos hidrotermales ligados a las deformaciones tardías

En parte sincrónica con la etapa III y con la etapa IV se observa una intensa venulación de potencia variable (1 mm. a 5 cm.) y trazado irregular que corta a todas las litologías previas. Esta venulación es mucho más intensa hacia el contacto con la Serie Verde. Se han reconocido dos tipos fundamentales de venas hidrotermales:

- * Una asociación típica de alcalinización tardía con albita y feldespatos potásicos y a veces cuarzo, sericita, fluorita y clorita, que aparece en venas, a veces deformadas y anastomosadas (por la etapa III?) dentro del granito silicificado y ultramilonitas. Localmente están ligadas a una feldespatización tardía del encajante.
- * La última actividad hidrotermal del área, ligada a la fracturación frágil que corta a todo el conjunto y ligada posiblemente al desarrollo de los diques de cuarzo de dirección NNE-SSW, es la aparición de venas irregulares, de hasta 10 cm. de potencia, con cuarzo, barita, fluorita y/o calcita con minerales metálicos (esfalerita, calcopirita) removilizados que localmente brechifican al encajante.

Las distintas generaciones de venas se superponen entre sí y con el periskarn en venas dando por un lado secuencias zonadas dentro de una misma banda y por otro una superposición de paragénesis en una misma vena (e.g.- venas con Ab-Fluo-Cl-Ep-Q...)

III.2.- LA ALTERACION HIDROTERMAL EN LOS DIQUES BASICOS

La deformación frágil produce texturas de tipo hasta cataclásico y superposición de distintos procesos de alteración hidrotermal. En general el comportamiento menos dúctil de los granitos permite que los diques encajados en estos permanezcan menos alterados que los encajados en la Serie Verde. Los primeros presentan un mayor contenido en cuarzo tardío, mientras que en los segundos el periskarn está más desarrollado.

La asociación primaria en los diques se encuentra sustituida por un conjunto de alteraciones hidrotermales tales como:

- Albitización: En la cantera de Cerro de Almadenes y junto al contacto entre los granitos y la Serie Verde aflora una roca clara, fuertemente porfídica que al microscopio está compuesta casi exclusivamente por albita en cristales idiomorfos muy heterométricos con clorita intersticial. La situación de esta

roca, así como su textura y mineralogía permiten interpretarla como un posible dique diabásico temprano afectado por una albitización equivalente a la episienitización de los granitoides próximos. Esta roca ha sido confundida e interpretada como una vulcanita en trabajos anteriores.

- Silicificación y cloritización: Mientras que la alteración anterior es muy local, ésta aparece desarrollada en mayor o menor grado en todos los diques. La plagioclasa está sustituida por cuarzo y/o sericita (anal.13, ANEXO II) y los máficos primarios lo están en su totalidad por clorita (ripidolita, anal.58-61,64-66, ANEXO II), conservándose la textura diabásica. Asociado a la clorita aparece cuarzo hidrotermal y calcopirita en granos muy pequeños. La alteración progresiva culmina con la sustitución total de la roca por masas monominerales de cloritas similares y sincrónicas a las clorititas.
- Periskarn: Localmente se observa el desarrollo local de venas y sustituciones del dique por actinolita, epidota, esfena, fluorita y cuarzo hidrotermal. Sincrónico con la formación de este periskarn y de la cloritita aparecen abundantes minerales opacos similares a los de las clorititas I y III cercanas y que localmente han dado lugar a concentraciones explotables (Indicio de la Ruina). La paragénesis metálica es muy similar a la del exoskarn cálcico, con calcopirita rica en inclusiones de galena, pirita y bismutina. La esfalerita aparece diseminada en la calcopirita como gotas y venillas o en granos independientes sincrónicos o posteriores a ésta. La cubanita, muy accesoria, aparece diseminada en agregados policristalinos.
- Anortización: Este tipo de alteración aparece en diques básicos encajados en ortogneises también sustituidos por anortita; la descripción de dicha alteración se realiza conjuntamente en el cap. III-5.

Existe una cierta relación entre las dos generaciones de diques y los tipos de alteración asociados. Así, la

silicificación y cloritización y la skarnificación afectan a todos los diques, pero la albitización solo se ha observado en los más tempranos, de dirección E-W. La anortización es muy local y no se ha podido determinar a qué conjunto afecta.

Los minerales accesorios de la roca original se conservan casi inalterados a lo largo del proceso hidrotermal. La ilmenita (parcialmente alterada a leucoxeno) aparece dispersa por toda la roca aunque localmente se concentra en las zonas de cizalla. El apatito se conserva como gruesos granos alotriomorfos algo fracturados.

III.3.- ALTERACION HIDROTHERMAL DE LOS MARMOLES Y ROCAS DE SILICATOS CALCICOS.

Independientemente del proceso de skarnificación que afecta a los mármoles y rocas de silicatos cálcicos, la deformación progresiva produce una retrogradación hidrotermal a paragénesis de grado bajo.

En los mármoles, la flogopita regional, muy anisótropa y pleocroica, es sustituida por otra con anisotropía blanquecina sincrónicamente con la etapa II. Finalmente existe una retrogradación tardía, ligada a la etapa III, a clinocloro y talco. Asimismo, la deformación progresiva provoca la desaparición del feldespató potásico y plagioclase, la rápida desestabilización de la forsterita a serpentina y de diopsido a tremolita (anal.89, ANEXO II). La grossularia aparece en granos redondeados subidiomorfos sustituidos por una asociación de calcita, flogopita y clinocloro. La espinela es también alterada a clorita y calcita (CUADRO VI).

En las rocas de silicatos cálcicos el anfíbol sustituye retrógradamente al clinopiroxeno, la flogopita está alterada a clorita y el feldespató a sericita.

	METAMORFISMO REGIONAL	ETAPA II	ETAPA III
Marmol dolomitico (calcitico)	Cc±Dot (Fk+Plag+Gross+ Sp+Di+Fo+Clhum+ Esf+Op)	Di ----> Tr Fo ----> Ser Sp ----> Cl+Cc Gross > Cc+Cl+Flog	Flog --> Cl+Tc
		Flogopititas (por disolución carbonato)	

CUADRO VI.- Esquema de la deformación y alteración hidrotermal (no skarn) sobre los mármoles. No se han observado procesos ligados a la etapa I.

III.4.- EL SKARN DE CERRO DE ALMADENES

III.4.1.- Aspectos generales

El skarn de Cerro de Almadenes ocupa alrededor del 90% de la Serie Verde. En él se reconoce un skarn de alta temperatura (granate - piroxeno) que es anterior a la zona de cizalla. Esta controla la evolución del skarn tardío o aposkarn, que comienza con otro skarn de granate - piroxeno (+ idocrasa), seguido por uno epidotítico y otro anfibolítico. Finalmente se observa una cloritización tardía ligada a la etapa III (Clorititas II), tal como sucede en los granitos. Cada una de estas zonas está definida por el mineral característico, que suele ser el mayoritario.

Mientras que este skarn presenta gran desarrollo, localmente existe otro tipo de skarn que no encaja en el mismo esquema evolutivo. De este skarn, denominado "oxidado", solo se han encontrado facies tardías (skarn epidotítico y anfibolítico).

Al contrario que en la mayoría de los skarns (EINAUDI et al., 1981), donde la zonación metasomática es clara y va siguiendo una evolución espacial precisa, el skarn de Almadenes presenta una geometría muy irregular motivada por el juego sincrónico de la zona de cizalla, la cual controla la porosidad secundaria y el desarrollo de las distintas facies metasomáticas. Es responsable, por lo tanto, de la irregularidad en la distribución y mineralogía de los diversos tipos de skarns.

III.4.2.- El skarn principal

III.4.2.1.- El skarn de alta temperatura

En Cerro de Almadenes el skarn de alta temperatura es poco frecuente ya que solo se presenta como masas relictas ligadas a zonas donde la deformación tardía ha sido poco intensa y el exoskarn hidratado (aposkarn) no lo ha sustituido completamente. Se han reconocido distintas paragénesis de alta temperatura sin conexión entre sí; las relaciones entre ellas solo se pueden

establecer por comparación con skarns similares en regiones próximas no afectados por la deformación (Revenge).

Este skarn se observa en superficie en pequeños afloramientos, así como en ciertos tramos de los sondeos, correspondientes al techo estructural (Zona Superior) de la Serie Verde (FIG.6 y 7), por encima de la banda de intensa deformación de la etapa II. En la Zona Inferior aparece esporádicamente como pequeños lentejones relictos.

Este skarn de alta temperatura forma masas irregulares sustituyendo a los mármoles a favor de la estratificación o fracturas. Su aspecto es compacto y los tonos claros. Este último rasgo es característico y discriminatorio frente al aposkarn, que presenta colores oscuros típicos. El contacto skarn-mármol no ha sido observado, ya que probablemente ha servido de plano de despegue o sustitución durante la deformación ulterior.

La asociación mineral que presenta es muy pobre, con granate y/o piroxeno dominantes. No se han localizado la zona del diopsido ni la de la wollastonita, tal como corresponde a skarns desarrollados sobre rocas dolomíticas (ATKINSON e EINAUDI, 1978, FIG.23), en donde son típicas las zonaciones:

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> * Do/Wo/Hd o Ad * Do/Di/Hd/Ad * Do/Fo+Cc/Di/Hd/Ad |
|---|

esta última visible en Costabona (GUY, 1979). La inexistencia de estas zonas en Almadenes puede ser debida al metasomatismo exclusivo de mármoles calcíticos, que serían más abundantes que lo supuesto, o a que la primera zona ha desaparecido por evolución temporal del skarn. El predominio de mármoles dolomíticos en áreas próximas parece excluir la primera opción.

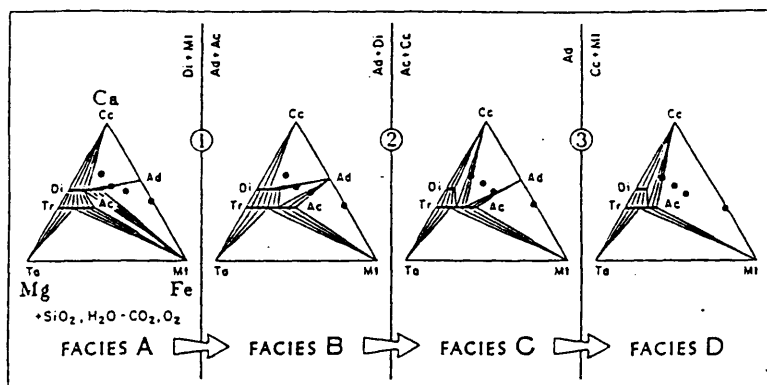


FIG.23.- Evolución de zonas de un skarn en el sistema Ca - Mg - Fe - Si - H₂O - CO₂ - O₂ a baja temperatura (por debajo de la estabilidad de la wollastonita) en presencia de sílice en exceso. La skarnificación de un mármol dolomítico necesita una primera zona o zonas con forsterita y/o diopsido (Tomado de ATKINSON y EINAUDI, 1978).

Se han distinguido dos tipos de skarn de alta temperatura, uno de tipo granatítico y otro de tipo piroxenítico, aunque dentro de cada uno de ellos existen facies con diferencias importantes, tales como la presencia o no de mineralización y el contenido en Fe.

A estos dos tipos se añade un último tipo, skarn intermedio, con paragénesis anhidras, pero que es sincrónico o posterior a la etapa II y que está ya relacionado temporalmente con las etapas tempranas del aposkarn (skarn epidotítico). Aunque es un skarn de tipo granatopiroxenítico su imbricación con los fenómenos tardíos lo desliga totalmente de los procesos anteriores y por ello es tratado junto al aposkarn.

La aparición del skarn de alta temperatura en zonas alejadas de las bandas de intensa deformación permite que se conserven bastante bien las texturas metasomáticas. Solo localmente se observan texturas tectónicas de tipo infra y protocataclasítico. El granate presenta un carácter esencialmente frágil, con fracturación rápida y relleno y sustitución por minerales tardíos (Cap.III.7.1). El clinopiroxeno, por el contrario, muestra una deformación dúctil (extinción ondulante, maclado tectónico) inicial y otra frágil (brechificación) más tardía. Localmente se observan fragmentos de clinopiroxeno rodeados por el mismo mineral recristalizado, con tamaño de grano muy fino (textura en mortero).

Skarn granatítico

Este tipo de skarn es muy accesorio y solo ha sido observado favorablemente en un punto, como un lentejón de potencia 4 a 5 mt. de espesor y limitado por fracturas tardías (sondeo OT-123, 14 mt.); en otros lugares solo se reconoce la presencia de pequeñas masas sustituidas por el skarn piroxenítico o el aposkarn. Presenta un color amarillo melado característico y está compuesto mayoritariamente por un 90-95% de granate en cristales subido a idomorfos trapezoédricos de 0.2-1 cm.de

tamaño con cantidades muy accesorias de clinopiroxeno, y solo accesoriamente esfalerita, calcopirita y magnetita incluidos en el granate.

En zonas el skarn es predominantemente andradítico ($Ad_{70-100} Gr_{0-27} Sp_{0-6}$, anal.8, 27-43, 49, ANEXO II), formado por cristales de color amarillo, generalmente isótopos y que solo los bordes, de color más pálido, presentan ligera anisotropía. En otras áreas, el skarn granatítico es de tonos más claros, el granate presenta composiciones intermedias ($Ad_{52-85} Gr_{0-42} Sp_{0-6}$, Anal.5-7, 9-17, 44-47, ANEXO II) y con un bello zonado óptico concéntrico que se trata posteriormente en el Cap.IV.1.4. Algunos de éstos granates presentan la característica importante de poseer altas cantidades de Sn en la red (hasta 1530 ppm, anal.42, ANEXO I), tal como han sido citados en múltiples lugares (e.g. MULHOLLAND, 1984).

El clinopiroxeno aparece en cristales idiomorfos verdosos (5-10%) de pequeño tamaño (1-5 mm.). que son generalmente intersticiales al granate, aunque en equilibrio con éste. Este piroxeno presenta un rango composicional muy restringido ($Hd_{80-90} Jo_{0-7} Di_{0-7}$, anal.1, 40-48, ANEXO II).

Skarn piroxenítico

Este tipo de skarn se observa en superficie (FIG.6 y 10), como un lentejón con una potencia de 1-2 mt. y que ha dado lugar a labores de las que todavía quedan restos. También ha sido localizado en algunos sondeos (v.g. OT-78, 96 mt.) como lentejones subparalelos al plano de deformación principal y rodeados por aposkarns de tipo anfibolítico o epidotítico.

Presenta un color amarillo verdoso típico y está formado por una masa granoblástica de clinopiroxeno mayoritario (85-95%) y esfalerita (hasta un 10%) que sustituyen al skarn granatítico. El granate está reemplazado por clinopiroxeno subidomorfo en cristales de 0.1-2 cm con una composición intermedia (Hd_{15-64}

Di₁₆₋₆₄ Jo₁₇₋₃₆, anal.2-16, 34-38, ANEXO II), tratándose de ferrosalitas fuertemente enriquecidas en Mn. Los cristales están zonados, siendo el núcleo más rico en Mn y Fe, y el borde más diopsídico. Incluido en el clinopiroxeno aparece abundante grafito en forma de pajuelas diseminadas y algo de apatito muy accesorio.

La esfalerita se encuentra intersticial entre el clinopiroxeno, en cristales aislados o masas irregulares (10µ - 5 mm.). Es una esfalerita pobre en Fe (2-3%) y Cd (anal.1-6, ANEXO II). Esporádicamente aparecen algunas inclusiones minúsculas (5-20 µ) de calcopirita y galena alotriomorfa.

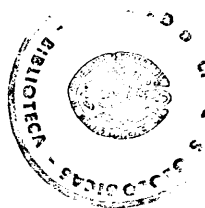
En diversos sondeos y localmente en superficie se encuentra un skarn compuesto por masas casi puras de clinopiroxeno amarillento (Hd₂₉₋₄₄ Jo₆₋₉ Di₅₀₋₆₅, anal.17-18,25-29, ANEXO II), sin mineralización asociada y con esfena idiomorfa accesoría y que también sustituye al skarn granatítico hasta su total desaparición. Estas masas, con piroxenos pobres en Mn y sin esfalerita asociada, parecen formar como una zona externa al skarn piroxenítico mineralizado.

La roca presenta pequeñas cavidades (≈1%), estando éstas rellenas de granate más tardío (Ad₇₋₁₂ Gr₇₄₋₈₄ Sp₉₋₁₄), equivalente al del skarn intermedio y epidota con clorita (picnoclorita, anal.35-36, ANEXO II).

Las relaciones texturales y la composición de los minerales sugieren que el skarn de alta temperatura evoluciona desde un skarn granatítico con un amplio rango de composiciones a uno piroxenítico, que lo sustituye.

III.4.2.2.- El aposkarn. Aspectos generales y evolución.

El aposkarn aparece en la mineralización de Almadenes como un conjunto litológico de gran complejidad e imbricado con los sucesivos pulsos de la actividad tectónica (FIG.6, 7 y 24).



Aparece por ello íntimamente ligado a las zonas más deformadas, donde se encuentra como una masa homogénea de grano fino y color verde oscuro.

Los tipos de skarn de baja temperatura distinguidos son dos:

- skarn epidotítico
- skarn anfibólico

a los que se añaden un skarn granatopiroxenítico posterior a los anteriores (skarn intermedio) y las clorititas II tardías. El skarn intermedio se trata con el aposkarn por presentar relaciones espaciales y genéticas con éste, mientras que las clorititas II se describen independientemente por considerarse que el tipo de metasomatismo implicado es distinto que el de los skarns (Cap.V.)

El aposkarn presenta dos evoluciones distintas que dependen de la distancia al contacto con gneises y granitos. En las zonas externas, en contacto con rocas aluminicas se observa la siguiente evolución temporal:

Epidotitas => Skarn de epidota+clorita

mientras que en las zonas internas de la Serie Verde domina la secuencia

Epidotitas => Skarn anfibolítico => Clorititas II

No se ha observado la sustitución del skarn de epidota+clorita por el skarn anfibolítico ni por las clorititas II.

Esta secuencia parece depender fundamentalmente de la disponibilidad de Al_2O_3 en el medio, que estabiliza a la epidota y clorita frente a la actinolita-tremolita. El skarn anfibolítico parece mostrar también un control de tipo tectónico, ya que aparece en las zonas más internas y deformadas, mientras que el skarn de epidota+clorita está sólo

en las áreas marginales y poco tectonizadas.

El skarn intermedio.

Este skarn aparece como masas irregulares de tonos verdosos, de pequeño tamaño (dimensiones hasta métricas) y fuertemente afectadas por la deformación ligada posiblemente a la etapa II. Está compuesto por un agregado irregular de clinopiroxeno (Hd_{3-10} Di_{90-97} Jo_{0-3} , anal.19-24, 30-33, 39, ANEXO II), granate (Ad_{7-37} Gr_{38-84} Sp_{5-14} , anal.1-4, 25-26, 48, 50-52, ANEXO II) e idocrasa (entre magnésica y férrica) intercrecidos con epidota.

El granate se encuentra en agregados de pequeños cristales a veces esqueléticos, idio a alotrimorfos, con anisotropía en sectores radiales. El clinopiroxeno forma un mosaico granoblástico y la idocrasa se presenta en agregados aciculares desorientados.

De una manera esporádica e inconexa con el resto del skarn anhidro se ha reconocido una facies compuesta exclusivamente por granate pardo subidiomorfo, totalmente isótropo y muy rico en molécula espessartínica (Ad_{21-36} Sp_{26-40} Gr_{24-52} , anal.18-24, 53-58, ANEXO II). Aunque en Almadenes no presenta relación espacial clara con otras granatopiroxenitas, en el skarn de Revenga, muy similar a éste (Tercera Parte), aparecen composiciones tan ricas en espessartina en la zona más externa de granates similares a los del skarn intermedio (BARBIER, 1986), por lo que suponemos que los granates espessartínicos son los términos extremos de dicho skarn.

Estos últimos corresponden a los llamados "granates subcálcicos" por NEWBERRY (1983), característicos de las zonas más tempranas de los skarns reductores y poco reductores ricos en W.

El skarn epidotítico. Tipos y situación en el aposkarn.

El skarn epidotítico está muy desarrollado en Almadenes

(FIG.6, 7 y 24). Sus relaciones con el protolito son poco claras, aunque ha sido posible observar que sustituye a todos los tipos de skarn de alta temperatura y directamente a mármoles calcíticos. El contacto con estas litologías es muy neto, aprovechando la estratificación o fracturas. La única muestra localizada en Almadenes de una roca de silicatos cálcicos se encuentra también parcialmente sustituida por un skarn epidotítico.

Respecto a la etapa de deformación que lo afecta (etapa II fundamentalmente, la III en mucho menor grado), sus relaciones parecen complejas. Las epidotitas suelen ser rocas poco deformadas, mostrando a lo sumo una brechificación irregular. En las zonas más tectonizadas existe una rápida sustitución de éstas por el skarn anfibolítico, sincrónico con la etapa II. En las bandas laterales de la zona de cizalla, donde la deformación es menor, solo se observan pequeñas zonas de deformación de tipo milonítico, con orientación y trituration de la epidota e incremento del volumen relativo de clorita.

** Skarn epidotítico masivo.*

Se encuentra en superficie en contados lugares (cantera Almadenes...) mientras que en profundidad es muy abundante (sondeos OT-10, OT-15, OT-19, OT-78) y puede llegar a ocupar hasta el 40% del volumen total del sondeo. Forma grandes masas de color verdoso y grano medio (0.1 a 5 mm.) formados por abundantes cristales idio a subidiomorfos de epidota (ps₁₂₋₂₇, contenidos de hasta el 2-4% Sn, anal.1-4, 14-17, 51-58, ANEXO II) con esfena, cuarzo y algo de clorita tardía intersticial. Esta epidota presenta colores de polarización más vivos que los de las epidotas del skarn de epidota+clorita, aunque los contenidos en Fe son similares (Cap.IV.1.7). Aunque el skarn epidotítico es sustituido por el skarn anfibolítico y las clorititas II, esta epidota permanece estable como mineral accesorio residual hasta los últimos estadios del proceso metasomático.

La epidotita masiva tiene una mineralización muy accesoria y diseminada que aparece como granos submilimétricos de esfalerita y calcopirita, junto con algo de pirita y galena. La calcopirita es el mineral más abundante en granos alotriomorfos con inclusiones de pirita o dentro de la esfalerita como lineaciones o gotas diseminadas. La galena localmente forma granos mixtos con calcopirita en esfalerita. En una muestra se ha observado un único grano alotriomorfo de scheelita intersticial (pobre en Mo, <0.5% Mo)

** Skarn de epidota+clorita*

Este monótono skarn aparece como masas lenticulares de bastante potencia (hasta 10-15 mt.) y color verde a gris amarillento en el contacto con los gneises (techo estructural de la Serie Verde) y más accesoriamente con los granitos (muro estructural de la Serie Verde). Está compuesto por cristales idiomorfos de epidota (ps₁₃₋₂₅, anal.5-13, 26-50, ANEXO II) no orientada y abundante clorita (hasta un 50%, ripidolita y picnócloro, anal.1-9, 39-49, ANEXO II); el cuarzo es menos abundante (hasta un 10%) y se presenta como granos intersticiales asociados a la clorita. Como accesorios aparecen algo de esfena idiomorfa, abundante apatito en gruesos cristales y fluorita. Las epidotitas masivas pasan a este skarn mediante un incremento gradual de la proporción de clorita.

Presentan una mineralización similar, aunque más abundante, que la de la epidotita masiva. Está compuesta por granos diseminados de esfalerita y calcopirita, junto con algo de pirita y galena. La calcopirita es dominante, apareciendo en granos independientes con inclusiones de pirita o a su vez como gotas aleatorias o definiendo lineaciones en la esfalerita.

Cerca del contacto con gneises glandulares fuertemente skarnificados (FIG.10) este skarn de epidota con clorita presenta una mineralización muy abundante (hasta un 30% de

metálicos) que ha sido explotada. Esta está formada por esfalerita rica en Fe (4-6%, anal.7-19, ANEXO II), calcopirita (Anal.1-5, ANEXO II) y pirita (anal.11, ANEXO II) idiomorfa localmente zonada. Como metalicos accesorios aparecen tenantita, molibdenita y casiterita en pequeños granos. La calcopirita es sincrónica o posterior a la esfalerita, con pocas o nulas inclusiones de ésta. Sin embargo es muy abundante en forma de como múltiples inclusiones redondeadas o alargadas (1-20 μ), orientadas segun planos cristalográficos o dispersas dentro de la esfalerita (localmente ocupa hasta el 15% de la superficie del grano), que forma la mayor parte de la mineralización. La pirita es más accesoria en cristales idio a subidiomorfos, con zonado local definido por cantidades variables de minerales transparentes (clorita?), por los cuales está localmente corroído. Presenta únicamente algunas pequeñas inclusiones de calcopirita.

La casiterita aparece en escasos y pequeños granos idiomorfos, dispersos dentro de la clorita o asociados a esfalerita. La tenantita se encuentra en minúsculos granos (<30 μ) ligados a la calcopirita dentro de la esfalerita. La molibdenita es tambien muy accesoria en pajuelas dentro de la esfalerita o orientada asociada a la clorita.

El skarn anfibolítico.

Es en esta litología donde se concentra la mayor parte de la mineralización. Aparece íntimamente ligada a las áreas más tectonizadas, sustituyendo con relaciones pre, sin y postcinemáticas al skarn epidotítico masivo previo, al skarn de alta temperatura (granatitas y piroxenitas) e incluso directamente a los mármoles. Forma la mayor parte del skarn situado en la Zona Inferior de la Serie Verde (60-70%), aunque en la Superior aparece tambien en las salbandas de las zonas de mayor tectonización. Son rocas por lo tanto, variablemente deformadas y en las que dominan las texturas muy orientadas de carácter nematoblástico.

Este aposkarn tiene una facies, denominada actinolítica, mayoritaria, a la que hay que añadir dos facies muy características, pero minoritarias: una ilvaítica y otra biotítica. Finalmente, existen pequeñas masas y venas venas cortantes de anfíboles subcálcicos (gruneritas) tardíos. Dentro del skarn actinolítico, a su vez, aparecen dos grupos, bien discriminables y caracterizados fundamentalmente por la composición del anfíbol dominante:

- Un tipo caracterizado por la presencia de anfíboles de colores claros, pobres en hierro. Sustituye a los mármoles y rocas de silicatos cálcicos como agregados fibrosorradiados o aparece en zonas muy intensamente deformadas como masas asbestiformes. En todos ellos presentan relaciones $Fe/Fe+Mg$ intermedias (actinolita, anal.90-97, ANEXO II) y los que sustituyen a los mármoles y rocas de silicatos cálcicos conservan relictos de flogopita primaria. Junto con el anfíbol aparece algo de cuarzo, fluorita e ilmenita intersticiales (y esfena?). Están muy poco mineralizados, habiéndose observado solo localmente algo de casiterita y scheelita en cristales minúsculos.
- Un skarn actinolítico más rico en Fe que sustituye al skarn de alta temperatura y a las epidotitas. Constituye la mayor parte del skarn anfíbolítico y en él se localiza la totalidad de la mineralización del mismo. Aparece como masas cuasi monominerales de actinolita a ferroactinolita (anal.1-10, 17-26,32-67, ANEXO II), variablemente deformadas. No se han observado relaciones de éste con el otro tipo de aposkarn anfíbolítico, aunque muestran, en general, menor deformación que el tipo anterior.
- * Los tipos mas tempranos, mayoritariamente actinolíticos, aparecen ligados a la deformación milonítica, siendo sincrónicos con ella, y presentando deformación baja a muy alta (incluso aparecen texturas ultramiloníticas). Se presentan como masas fibrosas de pleocroismo verde pálido. Casi nunca aparecen mineralizados.
- * Las masas tardías están compuestas fundamentalmente de

ferroactinolita y están situadas más cerca del contacto con el granito. Son posteriores por lo general a la deformación máxima (etapa II) y aparecen como agregados poco deformados de gruesos cristales (incluso centimétricos) muy pleocróicos con abundante epidota (ps_{17-24}), fluorita y cuarzo intersticiales.

Como minerales más accesorios en el skarn actinolítico aparecen esfena en pequeños cristales idiomorfos (parcialmente sustituidos por ilmenita en los tipos más deformados), grafito y abundantes metamicticos.

Localmente es posible observar esta sucesión cronológica en una misma roca, apareciendo venas de skarn anfibólico en la epidotita, con salbandas formadas por anfíbol mas incoloro y núcleo de anfíbol verde. Los tipos más tardíos presentan una marcada relación cronológica con las clorititas II, apareciendo localmente la ferroactinolita intercrecida con opacos y clorita.

Este tipo de skarn lleva asociada la mayor parte de la mineralización de Cu y Zn y parte de la de Sn, mientras que en él el W es bastante accesorio. La asociación metálica observada incluye calcopirita, esfalerita y magnetita como principales, pirita, casiterita, wyttichenita, bismutina, galena y scheelita como accesorios y cobaltita, posible emplectita, pirrotina, bismuto nativo, estannina, arsenopirita, bornita, tennantita, jalpaita - estromeyerita, hematites y unas sulfosales desconocidas (X e Y) como minerales esporádicos.

La calcopirita es el metálico más abundante (anal.6-7, ANEXO II) en granos alotriomorfos sincrónicos con la esfalerita (anal.20-25, ANEXO II), en la cual está a veces incluida. Localmente presenta inclusiones con bordes corroídos de pirita. Su carácter dúctil se manifiesta en una intensa removilización a lo largo de fisuras. La esfalerita, en gruesos granos alotriomorfos, muestra pocas inclusiones de calcopirita de

grueso tamaño y formas redondeadas (<5% área). La magnetita presenta relaciones complejas de sustitución con la calcopirita y pirita. Aparece en gruesos granos idio a alotriomorfos con inclusiones en gotas de calcopirita (1-20 μ) diseminadas y de minerales transparentes definiendo zonados. Se han observado texturas de intercrecimiento mirmequítico con casiterita y calcopirita. Localmente presenta algo de sustitución tardía por hematites a lo largo de planos cristalográficos. La pirita se encuentra en cristales idio a subidiomorfos, tempranos, corroídos por calcopirita y magnetita. Se distingue una pirita A idiomorfa y no zonada con inclusiones de calcopirita y otra posterior, B, en granos sueltos con intenso zonado definido por minerales transparentes y con abundantes inclusiones redondeadas de calcopirita, esfalerita (con gotas de cpy) y sulfosales. Esta pirita B nuclea localmente sobre antiguos granos de arsenopirita y magnetita más tempranas. La proporción de pirita frente a magnetita varía extraordinariamente de unas muestras a otras.

La *scheelita* (pobre en Mo, 1-3%Mo) aparece junto con la casiterita (anal.1, ANEXO II) en granos alotriomorfos, diseminados en el anfíbol y cuarzo. Parecen existir dos generaciones de *scheelita*, una primera (Sch I) en gruesos cristales variablemente corroídos y otra posterior (Sch II) en granos de menor tamaño. La *casiterita* se presenta típicamente ligada a las zonas de mayor deformación como cristales de hábito tetragonal y zonados (10-300 μ), con abundantes inclusiones de calcopirita y raras de bornita.

La *bismutina* se encuentra en pequeños granos alotriomorfos incluidos (40-60 μ), al igual que la *wyttichenita* (100-200 μ) dentro de la calcopirita. Esta última localmente llega a formar intercrecimientos simplectíticos con la calcopirita y una sulfosal (Y). Todos estos minerales presentan inclusiones redondeadas de *bismuto* nativo. Asimismo, dentro de la calcopirita, aparecen inclusiones redondeadas y minúsculas de una sulfosal verdosa de composición desconocida (SLF X), *galena*

alotriomorfa, jalpaita-estromeyerita y tennantita.

La pirrotina es muy accesoria como granos mixtos con calcopirita incluidos dentro de la pirita. La estannina es muy accesoria como pequeños granos mixtos con sulfosales dentro de la calcopirita o como una delgada banda policristalina intermedia entre la esfalerita y calcopirita. La arsenopirita es mineral relictos muy temprano en formas idiomorfas muy cataclasíticas e incluidas dentro de la pirita.

Finalmente existen pequeñas venas de clinoanfíbol incoloro a pardo (cummingtonita - grunerita, anal.35-38, ANEXO II), muy tardío, fibrosorradiado o asbestiforme y de grano muy fino, que corta al skarn anfibólico y posiblemente a las clorititas II.

El skarn anfibolítico es la facies en la que se localiza generalmente la mineralización en los skarns (hay, sin embargo, excepciones, Pine Creek, NEWBERRY, 1982). Este enriquecimiento en metálicos ha sido interpretado bien por la alteración retrógrada de la paragénesis de alta temperatura (SOLER, 1977) o bien por la variación de la composición del fluido (KWAK y TAN, 1981a). Las relaciones en el caso particular de Almadenes se estudian posteriormente.

Skarn ilvaítico

Se encuentra sustituyendo exclusivamente al skarn granatítico rico en andradita. En él, los anfíboles, de tipo ferroactinolítico (anal.11-16 y 74-77, ANEXO II) y la ilvaíta (anal.1-11, ANEXO II) en gruesos cristales coexisten junto con cuarzo y fluorita, siendo, en conjunto, la ganga más escasa que los metálicos. La tectonización es muy débil, observándose únicamente una fracturación del granate sincrónica con la alteración.

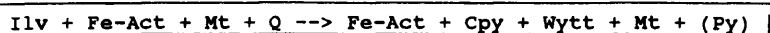
La presencia de ilvaíta, $(\text{CaFe}^{2+} \text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH}))$, en esta

facies confiere una indudable caracterización petrogenética al skarn, ya que es un mineral relativamente raro, que se forma en condiciones muy específicas y es casi exclusivo de skarns cálcicos de hierro (BARTHOLOME y DIMANCHE, 1967, TANELLI, 1977, BURT, 1977, KWAK, 1983) o de Zn-Pb (EINAUDI et al., 1981).

La asociación metálica está formada por calcopirita y magnetita como minerales dominantes, pirita, esfalerita y casiterita como accesorios y bismutina, wittichenita, galena, molibdenita, tennantita y cobaltita como trazas.

La magnetita aparece en dos generaciones ligadas al aposkarn y superpuestas a la magnetita previa sincrónica con el granate. La primera forma cristales subidiomorfos sin gotas de calcopirita rellenando fisuras en el granate. La segunda aparece sustituyendo al granate a lo largo de sus bordes y se presenta en masas alotriomorfas con abundantes gotas de calcopirita, bismutina y wittichenita. La calcopirita se encuentra como gotas en ésta magnetita tardía y en la ilvaíta, rellenando fisuras en el granate o como masas alotriomorfas independientes; éstas tienen inclusiones de magnetita idiomorfa, pirita, cobaltita idiomorfa, esfalerita bismutina y sulfosales. La esfalerita es relativamente abundante en masas irregulares íntimamente ligadas y sincrónicas con la magnetita tardía; presentan asimismo inclusiones de calcopirita (localmente más del 10%, tamaño cercano a las 100 μ). La pirita es accesoria como cristales alotriomorfos o esqueléticos incluidos dentro de la calcopirita o masas independientes sustituidas por la magnetita. La casiterita aparece en gruesos cristales alotriomorfos de incoloros o pardos incluidos en la calcopirita o relacionados con la magnetita. La bismutina, tennantita y wittichenita se encuentran como granos redondeados o aciculares dentro de la calcopirita. La molibdenita forma masas aciculares independientes y la cobaltita aparece en cristales idiomorfos rosados, de alrededor de 100 μ y siempre dentro de la calcopirita.

Al igual que ocurre en el skarn granatítico I, no es posible observar una relación directa de estos tipos con ilvaíta y el resto del skarn ferroactinolítico; sin embargo, la sucesión mineral:



sugiere que este skarn es previo al de tipo actinolítico.

El skarn biotítico

Este tipo exótico aparece únicamente en áreas poco deformadas y su crecimiento es generalmente postectónico y sincrónico con parte del skarn actinolítico más tardío; se ha observado que sustituye al skarn de alta temperatura (piroxenitas), al skarn actinolítico temprano o a los mármoles dolomíticos. Está compuesto por una masa afieltrada de biotita verde alotriomorfa (anal.1-2, 5-6, 8-9, 16-17, 19-20, ANEXO II) junto con actinolita (anal.28-31, ANEXO II), flogopita orientada (anal. 3-4, 7, 10-15, 18, ANEXO II) probablemente heredada del protolito, epidota (anal.18-23, ps₉₋₁₇, ANEXO II) y como accesorios fluorita, abundantes metamicticos, cuarzo e ilmenita transformada parcialmente a rutilo. Esta facies presenta una cierta zonalidad compuesta por:

- Fe-Act + Flog (y posterior brechificación)
- Fe-Act + Sch + Bt + op (venas)
- Fe-Act (placas desflecadas)
- Bt + Fe-Act + op + Sch + Fluo + Sph (Venas y sustitución)
- Fe-Act (venas de grano fino)

La mineralización está compuesta característicamente por scheelita y casiterita finamente diseminadas y pocos opacos. Estos son magnetita, calcopirita, esfalerita con gotas de calcopirita y algo de cosalita incluida en la calcopirita.

Facies similares a ésta son típicas de skarns con W y/o Sn, con altos contenidos en fluór (KWAK, 1983, MATHIESON y CLARK, 1984) y donde aparece en relación directa con el skarn anfibolítico.

III.4.3.- El skarn "oxidado".

Este tipo de skarn aparece en la parte SE del afloramiento de Almadenes y en contacto directo con la falla NNE-SSW que limita la mineralización por este lado (FIG.6). Se reconoce tanto en las escombreras como en diversos sondeos. Es un skarn caracterizado por una secuencia paragenética distinta a la del principal, en la que destaca la abundancia de hematites. No se ha observado nexos con el resto de la mineralización y su importancia volumétrica y económica es muy accesoria. Se han reconocido dos facies características, un skarn epidotítico y otro anfibolítico, similares a las descritas previamente, pero con asociaciones minerales propias.

III.4.3.1.- Skarn epidotítico y clorititas (IV) asociadas.

El skarn epidotítico se caracteriza por ser una roca de color verde intenso y compuesta por una masa monomineral de epidota con amplio rango composicional (ps₁₁₋₁₆ y ps₂₇₋₃₁, anal.64-69, 24-25, ANEXO II) en gruesos cristales idiomorfos y con pleocroísmo amarillo. Como minerales accesorios e intersticiales aparece algo de granate tardío (similar al del skarn intermedio) fuertemente anisótropo y fluorita. Esta roca, nada deformada, está sustituida inicialmente por un ribete discontinuo de granate similar al anterior, otro de ferroactinolita con clorita y magnetita y finalmente por una roca compuesta por clorita (picnoclorita-diabanita, anal.26-31, ANEXO II), idocrasa férrica y magnetita en cristales idiomorfos (Cloritita IV). Esta roca está a su vez cortada tardíamente por venas de epidota de generación posterior.

III.4.3.2.- Skarn anfibolítico

Está compuesto exclusivamente con ferroactinolita idiomorfa poco orientada y deformada, con cuarzo intersticial. Localmente se observa que sustituye a una paragénesis de epidota, cuarzo y hematites y a su vez es cortada por venas de cloritita tardías con cuarzo, epidota y hematites por lo que es posible asimilarlo cronológicamente al aposkarn anfibólico típico.

La mineralización está compuesta por magnetita que aparece en cristales idio a alotriomorfos con abundantes inclusiones redondeadas de calcopirita y muy raras de pirita. La hematites aparece inicialmente creciendo a lo largo de planos cristalográficos de la magnetita, para posteriormente aparecer como cristales aciculares; estos están a su vez sustituidos pseudomórficamente por magnetita tardía. La esfalerita, galena y calcopirita aparecen en granos sueltos alotriomorfos y de pequeño tamaño. Localmente la calcopirita presenta una corona de reacción de bornita.

III.4.4.- Las clorititas ligadas al skarn (Clorititas II)

En las zonas con mayor deformación y a favor de los contactos tectónicos con los granitos fuertemente deformados existe una banda de potencia variable (hasta 10 mt.) formada por rocas cloritíticas producto de la sustitución de las propias rocas graníticas y del exoskarn (FIG.6 y 24). Las que sustituyen al granito variablemente deformado e hidrotermalizado han sido descritas en el Cap.III.1.5. Las clorititas II sobre el exoskarn presentan un desarrollo volumétrico superior a las que sustituyen a las rocas graníticas y en ellas se encuentra la mayor parte de la mineralización de Sn y W de Almadenes; la mineralización de Cu-Zn está, sin embargo, más restringida que en el skarn anfibolítico.

La paragénesis es muy simple y consta de clorita muy mayoritaria (ripidolita-brunsvigita, anal. 10-25, 32-33, 37-38, ANEXO II) con algo de sericita y cuarzo en cantidades variables.

Como minerales accesorios no metálicos se observan epidota, esfena, ilmenita, grafito, fluorita, apatito y abundantes metamícticos.

La clorita aparece en masas cuasi monominerales de color verde, pleocroicas y con colores de polarización azulados. En los tipos más tardíos ésta presenta colores de polarización más verdosos, debidos posiblemente a un enriquecimiento en la relación Fe/Mg. La proporción de sericita es pequeña, en contraste con las clorititas I desarrolladas sobre las rocas graníticas; aparece únicamente en pequeños agregados fibrosorradiados o cristales aislados.

La ilmenita, parcialmente alterada a leucoxeno, y la esfena son los minerales accesorios principales y se presentan como granos diseminados en la roca. Localmente se reconoce algo de apatito en gruesos cristales subidiomorfos muy fracturados. Los metamícticos (citrón y posible monacita) son muy abundantes en toda la roca como pequeñas inclusiones alotriomorfas diseminadas con su característico halo pleocroico.

Estas clorititas II sustituyen casi exclusivamente a los skarns epidotítico y anfibolítico, formados con anterioridad. Se han reconocido dos términos extremos de clorititas II:

- * Las clorititas más tempranas que sustituyen al skarn a lo largo de planos tectónicos y que aparecen como masas cuasi monominerales de clorita con anfíbol y epidota relictos, a veces envueltos por una foliación milonítica.
- * Las clorititas tardías que presentan contactos metasomáticos típicos con los skarns anteriores y están compuestas por agregados fibrosorradiados de clorita intercrecidos con cuarzo intersticial y epidota idiomorfa. Parece observarse un incremento de la proporción de cuarzo en la roca, que llega a ser hasta del 50% en las rocas más tardías.

La mineralización presenta un desarrollo muy irregular,

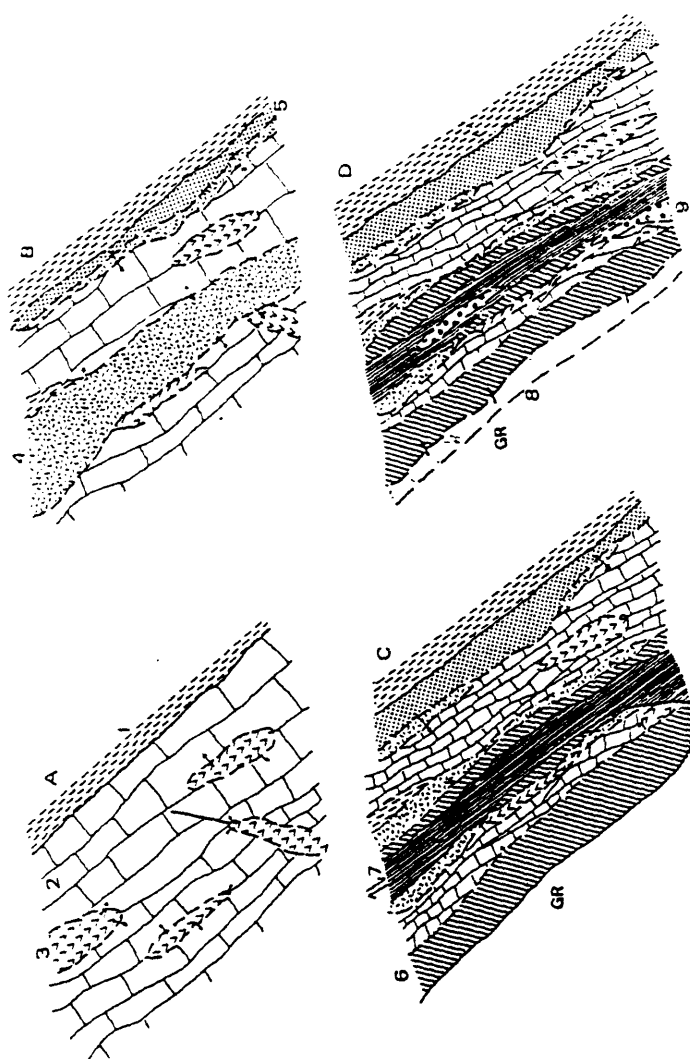


FIG. 24.- Esquema evolutivo del proceso de skarnificación. (A) Formación del skarn de alta temperatura (1) Gneises y paragneises (2) Mármoles dolomíticos y en menor proporción calcíticos (3) Skarn de alta temperatura. (B) Desarrollo del skarn epidotítico (4) en la zona más interna y del skarn de epidota+clorita (5) en el contacto con los paragneises félicos y gneises. (C) Desarrollo del skarn anfibolítico (6), banda de milonitas y brechas polymícticas (7, Etapa II). (D) Desarrollo de cloritas II (8) y brechas polymícticas (9). Etapa III. GR es el granito, en contacto con la Serie Verde desde al menos (C).

observándose por lo general un incremento en la proporción de sulfuros en las zonas de mayor deformación. La casiterita y scheelita muestran menos claramente esta relación. La asociación metálica está compuesta por calcopirita, esfalerita, casiterita y scheelita con magnetita algo más accesoria y arsenopirita, bornita, pirita, wyttichenita, bismutina, bismuto nativo, galena, tennantita, cobaltita, cosalita, molibdenita, galenobismutina y una sulfosal desconocida (Z) como minerales esporádicos.

La *calcopirita* es el mineral más abundante (anal.16-17, ANEXO II) en granos heterométricos alotrimorfos con abundantes inclusiones redondeadas de minerales translúcidos o metálicos. La *esfalerita* (anal.30-32, ANEXO II) aparece intercrecida y sincrónica con la calcopirita, presentando inclusiones de ésta a lo largo de los planos cristalográficos (>5%). Se observa un incremento de la cantidad de inclusiones de calcopirita cerca de los contactos de la esfalerita con dicho mineral. La *magnetita* es más accesoria apareciendo en casi todas las muestras como granos alotrimorfos a veces incluidos o ribeteando la calcopirita y esfalerita. La *pirita* se encuentra en dos generaciones; por un lado como cristales tempranos posiblemente relictos (A) y fuertemente corroídos dentro de la calcopirita y otra posterior, muy tardía (B), ligada a la bornita en pequeños cristales idiomorfos. La *bornita* aparece como pequeños agregados alotrimorfos con locales inclusiones de molibdenita, o sustituyendo a borde de las masas de calcopirita. En ella son frecuentes las texturas de exolución tipo "Wittsmatatten" de calcopirita. La *arsenopirita* es muy accesoria en minúsculos granos dentro de la calcopirita, al igual que la *tenantita*, la *cobaltita*, la *galena* y las *sulfosales* (wyttichenita la más abundante junto con cosalita, lillianita, galenobismutina, sulfosal Z), *bismuto* y *bismutina*. Excepto la *cobaltita* y *arsenopirita* que se encuentran en cristales idiomorfos, el resto de los minerales adoptan formas redondeadas y localmente granos mixtos entre sí o con esfalerita.

La casiterita se encuentra en pequeños cristales tetragonales localmente zonados e íntimamente asociada a la magnetita en las zonas más deformadas. Generalmente se observa que la casiterita ligada a la clorita en las zonas de mayor deformación presenta colores mas fuertes que la ligada al cuarzo en zonas menos deformadas. La scheelita presenta un carácter mucho más errático e independiente con respecto a los otros metálicos y aparece en granos alotriomorfos diseminados sin un control especial dentro de la cloritita II.

Además de esta cloritita II típica, que forma el 80% de la masa total, aparecen pequeños tipos inconexos de rocas cloríticas de significado no claro:

- Clorititas vacuolares en pequeñas cavidades dentro de las clinopiroxenitas, como agregados fibrosorradiados de color amarillento.
- Masas irregulares ligadas a milonitas tardías y de color más pardo que las anteriores, con colores violáceos de polarización.

III.5.- VENAS HIDROTERMALES EN LAS BANDAS DE DEFORMACION DE LA SERIE VERDE

La banda de milonitas, ultramilonitas y brechas polimícticas que aparece en la zona central de la Serie Verde está cortada por múltiples venas de espesor milimétrico a decimétrico y de trazado muy irregular que son en gran parte sincrónicas con el desarrollo de la deformación. Las venas más tempranas son transpuestas por ésta y presentan formas sigmoides y aboudinadas; las más tardías presentan trazados más continuos. No se ha determinado una cronología clara entre las paragénesis de estas venas, aunque las asociaciones principales son:

* diopsido (sustituido por actinolita)	
* diopsido - epidota - grossularia	Venas de tipo
* diopsido - sericita - clorita	skarn
* cuarzo - epidota	

Skarn granatítico	Skarn piroxenítico	Skarn epidotítico	Skarn anfíbólico	Skarn epidoto-clor.	Clorita sobre skarn II hidroter.	Removili.
SKARN PRINCIPAL						
Esfalerita	XXXXXXX	-----	XXXXXXX	XXXXXXX	+++++	+++++
Calcopirita	-----	-----	XXXXXXX	XXXXXXX	+++++	+++++
Magnetita	-----	-----	XXXXXXX	-----	+++++	-----
Scheelita	-----	-----	+++++	XXXXXXX	XXXXXX	-----
Castierita	-----	-----	+++++	XXXXXXX	XXXXXX	-----
Pirita	-----	+++++	+++++	+++++	-----	-----
Arsenopirita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Pirrotina	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Bornita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estannina	-----	-----	-----	+++++	+++++	-----
Bismutina	-----	-----	+++++	-----	-----	-----
Tennantita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cobaltita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Galena	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Wytichenita	-----	-----	+++++	-----	+++++	-----
Bismuto	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Molibdenita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cosalita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Lillianita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Galenobismutina	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Jaipala-Estromay,	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sulfosal X	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sulfosal Y	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sulfosal Z	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Hematitas	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ilmenita	-----	-----	+++++	-----	+++++	-----
Gráfico	+++++	-----	-----	-----	-----	-----
SKARN OXIDADO						
Magnetita	-----	-----	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	-----
Hematitas	-----	-----	XXXXXX	XXXXXX	+++++	-----
Calcopirita	-----	-----	+++++	-----	+++++	-----
Esfalerita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Bornita	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Bismutina	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Galena	-----	-----	-----	-----	-----	-----

CUADRO VIII.- Distribución de los minerales metalicos en los distintos tipos de skarn. XXXXX Mineral principal. +++++ Mineral accesorio. ----- Trazas.

* sericita - albita - cuarzo - epidota	
* albita (An ₂) - feldespato K - cuarzo - sericita	Venas
* albita - cuarzo - rutilo	silico
* actinolita - clorita - albita - prehnita	alum.
* clinocloro	

* prehnita-escapolita

Las primeras asociaciones corresponden a paragénesis similares a las del skarn intermedio y epidotítico, sincrónicos con los primeros estadios de la etapa II. El segundo conjunto de venas es muy similar al descrito en las ultramilonitas del contacto granito/Serie Verde y correspondería a los fenómenos de feldespatización tardía en la zona de cizalla. En este caso se superponen a paragénesis del skarn anfibolítico, sincrónico con la máxima deformación de la etapa II.

Las venas con prehnita y escapolita aparecen con potencia hasta centimétrica, y están compuestas por prehnita (anal.1-8, ANEXO II) y escapolita (anal.1-4, ANEXO II) en agregados en mosaico junto con algo de cuarzo, clorita y feldespato potásico.

III.6.- PERISKARN Y ALTERACION HIDROTHERMAL ASOCIADA EN LOS GNEISES.

III.6.1.- Introducción y aspectos generales.

Todo el conjunto gneísico situado en las cercanías (50-100 m.) de la Serie Verde aparece intensamente alterado, con desarrollo de una alteración hidrotermal que llega a enmascarar la litología original, sobre todo en el caso de los paragneises félicos. A grandes rasgos se observa una alteración temprana muy local y de tipo episienítico ligada espacialmente a las fracturas de la etapa I. La alteración ulterior de tipo ácido ligada a la etapa II es la más típica y es observable a gran distancia de la falla; localmente llega a producir rocas equivalentes a los granitos silicificados. Finalmente existe un

periskarn muy restringido.

III.6.2.- Alteración episienítica

Esta alteración es similar a la que da lugar a las episienitas sobre los granitos. Aparece habitualmente con una anchura de 1-4 m. en las salbandas de los diques básicos tempranos hidrotermalizados. La roca adquiere un tono rosado que acompaña a un crecimiento de feldespato potásico en gruesos cristales subidiomorfos que sustituyen a las plagioclasas hasta dar rocas casi monominerales (70-80%) de feldespato potásico con cuarzo accesorio y clorita, aunque conservando un cierto bandeo relicto de la foliación. El apatito y el circón son accesorios abundantes en gruesos cristales idiomorfos. Asimismo aparece una albitización - moscovitización de carácter mucho más irregular y que se manifiesta en la formación de bordes albiticos en los feldespatos y pertitas en parches en el feldespato potásico. La biotita y sillimanita metamórficas son sustituidas por grandes placas de moscovita.

La similitud de procesos, el carácter temprano de éstos y el control tectónico permiten correlacionar espacial y temporalmente esta alteración con la alteración episienítica desarrollada sobre los granitos.

III.6.3.- Alteración hidrotermal ácida.

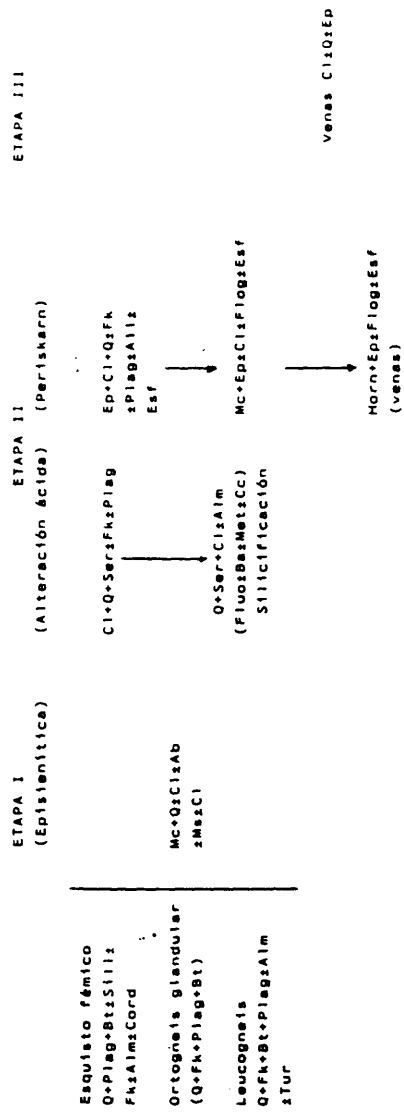
Esta alteración se encuentra canalizada por fracturas o contactos litológicos y localmente aprovecha los diques microdioríticos más antiguos; sustituye a la alteración episienítica y está ligada a la etapa de deformación II.

Es la alteración hidrotermal más común en los gneises y aparece bien como un halo externo de alteración somera (sericitización y cloritización) y una zona interna (gneis silicificado). El paso de una a otra es rápido, con pérdida de la estructura planar, desarrollándose entonces masas muy homogéneas con relieve positivo.

La zona externa aparece en un ámbito muy extenso (100-200 m. del contacto) y está formada por plagioclasa, feldespato potásico, cuarzo, sericita, granate y clorita con rutilo, opacos, apatito y circón como accesorios. Se caracteriza por la cloritización de las biotitas, sustitución total de la sillimanita por moscovita y sericitización somera de la plagioclasa y feldespato potásico. La moscovita tardía en grandes placas (ligada a F₃?, VILLASECA, 1983) es desestabilizada a sericita de grano fino. El granate que aparece localmente en los leucogneises es también sustituido por una clorita verdosa pseudoisótropa.

El gneis silicificado es una roca no orientada y masiva, compuesta por grandes cristales de cuarzo hidrotermal con clorita (dafnita, anal.53-55, 76-77, 79-81, ANEXO II) y sericita (anal.1-6, 25-26, ANEXO II) intersticiales, junto con algo de granate almandino (Alm₈₇₋₉₁ Py₀₋₇ Sp₅₋₈ Gross_{0.5-1}, anal.59-66, ANEXO II) en cristales irregulares e intensamente corroídos por una clorita. El apatito, rutilo y circón son accesorios bastante comunes. Ligados a las últimas etapas aparece algo de fluorita, barita y calcita intersticiales en el cuarzo. Los silicatos cálcicos son poco abundantes en estas rocas; solo aparece algo de epidota y esfena en las facies más tempranas. Asociada a la tectonización, y al igual que ocurre en los granitos silicificados, aparece una ligera albitización irregular, sobreimpuesta y sincrónica con los otros tipos de alteración y que se manifiesta en la aparición de bordes albiticos en las plagioclasas o en el desarrollo de masas irregulares de albita intersticiales en el cuarzo.

Los metálicos son muy esporádicos, apareciendo fundamentalmente esfalerita con gotas de calcopirita y algo de pirita?, así como scheelita diseminada entre los granos de cuarzo.



CUADRO IX.- Relaciones entre los distintos tipos de alteración hidrotermal sobre gneises y paragneises félicos.

La similitud de morfología, paragénesis mineral y composición de los minerales existentes permite correlacionar a estas rocas con los granitos silicificados, tanto desde el punto de vista temporal como genético.

En el contacto entre la Serie Verde (epidotitas) y los leucogneises se observa como esta alteración ácida (cloritización y sericitización) es previa al desarrollo del periskarn.

III.6.4.- Periskarn

Aparece restringido casi exclusivamente a los 2-20 m. del contacto de los gneises con la Serie Verde. Adquiere un desarrollo muy irregular, siguiendo la foliación y fracturas, con morfologías de tipo vena y masiva. El contacto con los gneises inalterados es difuso, pero rápido (1-2 mm.). No parece excesivamente influido por la tectónica, apareciendo los minerales solo ligeramente deformados. La evolución del proceso de periskarn se muestra en el CUADRO IX y FIG.25; en éste se observa una zonación poco definida espacial y cronológicamente y formada por una sucesión de:

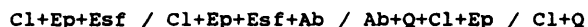
- * Periskarn de clorita + epidota
- * Periskarn de microclina + epidota
- * Periskarn anfibólico

y un skarn anortítico sin relaciones claras con el resto.

III.6.4.1.- Periskarn de clorita + epidota.

Es el más temprano y se desarrolla ligeramente posterior a la alteración ácida ligada aunque no siempre superpuesto a ella. Se caracteriza por la presencia de clorita (ripidolita, pincloclorita y clinocloro, anal.34, 50-52, 71-75, 78, 89-91, 94-97, ANEXO II) y epidota (ps_{8-23} , anal.59-63, ANEXO II) sobre los feldespatos y ferromagnesianos, preferentemente a favor de los planos cristalográficos. Los feldespatos son también

sustituídos por sericita (anal.29-32, ANEXO II). La allanita es un accesorio muy común en gruesos cristales subidiomorfos. Aparece algo de cuarzo hidrotermal con inclusiones de clorita vermicular y esfena en cristales idiomorfos gigantes; accesoriamente aparece algo de albita en forma de cristales irregulares. Las proporciones relativas de los minerales principales son muy variables y parecen corresponder a variaciones composicionales previas. Así, localmente se ha observado la sucesión:



que forma un bandeo irregular en la roca.

III.6.4.2.- Periskarn de microclina + epidota (periskarn masivo).

Es la asociación más común y consiste en gruesos cristales (hasta centimétricos) de microclina con inclusiones de epidota; esta última también aparece en venillas cortantes. El apatito, esfena idiomorfa en cristales gigantes y clorita son los accesorios más corrientes. Los minerales metálicos son muy accesorios, apareciendo únicamente granos minúsculos de pirita, calcopirita y esfalerita.

La microclina engloba y sustituye gradualmente al cuarzo y plagioclase de los gneises, mientras que la epidota sustituye a los ferromagnesianos y posteriormente a la microclina; la cantidad de epidota aumenta progresivamente con el grado de alteración. Asociada a la microclina aparece flogopita orientada paralelamente a la foliación (sustitución de biotita y/o clorita?). Muy accesoriamente existe sustitución de la clorita o epidota por hornblenda similar a la del tipo que se describe a continuación.

III.6.4.3.- Periskarn anfibolítico (periskarn en venas)

Parece corresponder a los términos más evolucionados del periskarn. Aparece como venas subparalelas a la foliación

compuestas por hornblenda (anal. 68-69, ANEXO II) con epidota intersticial. Se observa una hornblenda verde parcialmente sincrónica con la deformación y otra posterior, más clara, en venas tardías. La casiterita aparece en cristales esporádicos ligados a las zonas más intensamente deformadas. Aunque independiente, este periskarn siempre se desarrolla sobre el tipo anterior.

III.6.4.4.- Periskarn anortítico.

En contacto directo con las epidotitas con clorita, frecuentemente mineralizadas (FIG.10) aparecen unos gneises glandulares muy afectados por un metasomatismo de tipo cálcico (periskarn) con mineralogía y características propias. Conservan pseudomorfizada la textura gneísica original aunque las glandulas están compuestas aquí por masas de plagioclase (An₉₁₋₉₃, anal.1-3, ANEXO II) de hasta 5 cm. formadas por cristales en mosaico con algo de mica blanca intersticial (los megacristales en los gneises no alterados son mayoritariamente de feldespato potásico). La matriz está compuesta por plagioclase de la misma composición con poca epidota, clorita (anal.62-63, ANEXO II) y cuarzo muy accesorio. No se han reconocido relaciones de este periskarn con los tipos descritos previamente.

La alteración ácida inicial y el periskarn (temprano y masivo) son anteriores o sincrónicos con la etapa II, mientras que el periskarn en venas y los gneises silicificados presentan poca estructuración tectónica, lo que sugiere que son posteriores a ésta. La correlación de estos aspectos con los observados en el granito y Serie Verde indican que la deformación tardía III presenta poco desarrollo en los gneises, siendo únicamente observables la II y II. El desarrollo tardío con respecto a ésta de las hidrotermalitas encaja perfectamente en el modelo de sincronismo de los granitos silicificados con ellas y por lo tanto del periskarn con sus equivalentes mineralógicos en la Serie Verde (skarns epidotítico y

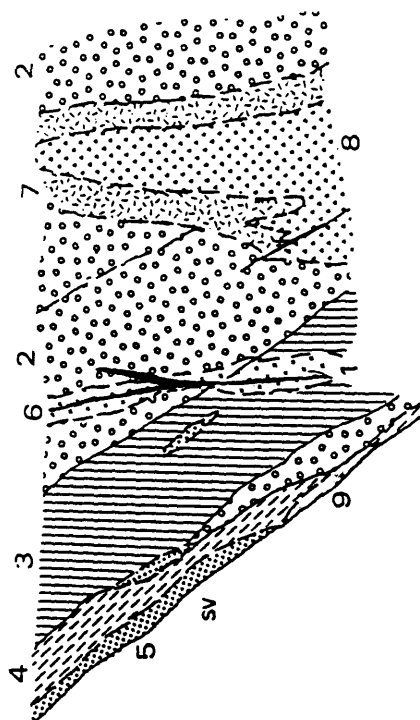


FIG. 25.- Esquema de la alteracion hidrotermal sobre gneises y paragneises féélicos. (1) Diques diabásicos. (2) Ontogneises glandulares (3) Leucogneises (4) Paragneisesféélicos (5) Periskarn (6) Alteración epislenítica a favor de fracturas ligadas a diques (7) Alteración hidrotermal ácida (8) Gneises silicificados (9) Periskarn anortítico.

anfibólico, CUADRO X).

La evolución del periskarn es compleja, aunque parece presentar una secuencia irregular con zonas de la clorita, epidota y anfíbol. Esta evolución es similar, aunque menos evolucionada y más compleja que las descritas en periskarns por Van der MARCKE (1983) y Van der MARCKE y VERKAEREN (1985, 1986).

III.7.- LA ALTERACION HIDROTHERMAL TARDIA EN LA SERIE VERDE Y GNEISES .

Con posterioridad a la deformación y alteración hidrotermal principal tiene lugar una fracturación frágil e irregular (agrupada en la etapa IV) que llega a provocar una auténtica brechificación y en relación con la cual tienen lugar alteraciones hidrotermales típicas de baja temperatura. Estas se pueden agrupar en tres tipos:

- * Sustitución de los minerales del skarn
- * Venulación hidrotermal en skarns y gneises.
- * Sustitución de los mármoles por sílice microcristalina ("cherts").

A veces es difícil diferenciar estos tipos de alteración de la alteración supergénica, que se añade como una alteración tardía más.

III.7.1.- Alteración hidrotermal del skarn

Afecta fundamentalmente a los minerales del skarn de alta temperatura, que son los menos estables en las nuevas condiciones fisicoquímicas. Los granates grandíticos se encuentran alterados a un agregado de grano fino formado por calcita, cuarzo, vermiculita y talco. Los granates de tipo espsartínico muestran una alteración extraña a una masa de calcita, antofilita en cristales subidiomorfos (anal.70-73, 85-88, ANEXO II), cuarzo, sericita y clorita. En estas rocas se observa además una venulación de dolomita. En el skarn piroxenítico la alteración retrógrada es más débil; el piroxeno

suele estar retrogradado a cuarzo, calcita o dolomita, con pequeños anfíboles y que llegan a pseudomorfizar completamente al mineral original.

III.7.2.- Venas hidrotermales tardías

Son de composición muy variada; no obstante, se pueden distinguir una serie de tipos que en orden cronológico son:

- * Venas feldespáticas compuestas por gruesos cristales de microclina pertítica.
- * Venas de cuarzo y/o fluorita y diversos metálicos en proporciones muy variables.
- * Venas de carbonatos. Aparecen como venas de calcita y/o dolomita en masas en mosaico. Frecuentemente son monominerales aunque pueden presentar asociado algo de cuarzo, albita o metálicos. En el área NE de la mineralización y en las cercanías del skarn de tipo "oxidado" se reconocen venas de siderita. En algunas de las venas es posible observar una cierta zonación con los bordes de la vena (previos) compuestas por dolomita y relleno del núcleo por calcita.
- * Venas monominerales de barita.

Todas estas venas presentan algunos metálicos, supuestamente removilizados que forman masas de tamaño hasta centimétrico. El más frecuente es la esfalerita pobre en Fe (anal.33-35, ANEXO II) con abundantes inclusiones redondeadas de calcopirita; menos frecuentemente aparecen pirita, bismutina, galena, bismutina y sulfosales.

III.7.3.- Sustitución de los mármoles por sílice microcristalina. Cherts

Los cherts aparecen como alteraciones hidrotermales póstumas que se desarrollan sobre mármoles intensamente milonitizados y ultramilonitas de la Serie Verde. Localmente se ha observado que sustituyen incluso a los diques básicos. Aparecen como bandas de potencia de centimétrica a métrica de colores variados (incoloros, pardos o negros) en los que se observan estructuras

	ETAPA 0	ETAPA I	ETAPA II	ETAPA III	ETAPA IV
GRANITOS					
* Episienitas		-----			
* Alteración ácida		-----			
* Silicificación			-----		
* Brechas hidr.			-----		
* Clorititas I			-----		
* Clorititas III			-----		
* Periskarn			-----		
* Venas hidroter.			-----		
SERIE VERDE					
* Skarn granatítico	----				
* Skarn clinopirox.	-----				
* Skarn intermedio		-----			
* Skarn epidotítico		-----			
* Skarn epidota+clorita		-----			
* Skarn actinolítico			-----		
* Skarn ilvaítico			-----		
* Skarn biotítico			-----		
* Milonitas y ultramilonitas			-----		
* Brechas polimícticas			-----		
* Clorititas II			-----		
* Venas hidrot.			-----		
GNEISES					
* Episienitas		-----			
* Alteración ácida		-----			
* Silicificación			-----		
* Periskarn			-----		
* Venas hidrot.			-----		
DIQUES					
* Emplazamiento	----		----		

CUADRO X.- Resumen de las relaciones cronológicas entre las sucesivas etapas tectónicas en la zona de cizalla y las alteraciones hidrotermales de las distintas litologías.

fantasmas relictas del protolito, tales como bandeados y micropliegues marcados por minerales restíticos que han escapado a la sustitución. Son claramente posttectónicos con respecto a las etapas I a III y solo se encuentran cortados por venas de cuarzo con epidota, feldespatos potásicos y carbonatos.

Petrográficamente están formados por sílice de grano fino, con textura en mosaico sin orientación preferente. Como accesorios aparecen feldespatos potásicos intersticiales, clorita (penninita, anal.92-93, ANEXO II) y apatito, conservándose cristales submicroscópicos heredados y relictos de grafito (que confieren un color negro a ciertos cherts), clinopiroxeno y flogopita (anal.30-31, ANEXO II), así como restos de roca original (mármol, tectonita). La flogopita, resto de la sustitución de mármoles flogopíticos, está parcialmente retrogradada a cloritas y en ella se observa una nucleación de cristales radiales de sílice.

Se observan además masas groseramente elipsoidales orientadas paralelamente a la estructura del protolito en las que se reconocen rellenos de calcedonia fibrosorradiada con elongación óptica negativa y que se interpretan como rellenos de cavidades (M.A. BUSTILLO COM.PERS.). Localmente aparecen cristales hidrotermales de cuarzo en el núcleo de la cavidad.

Procesos similares a estos han sido citados por FOURNIER (1985) en sistemas geotérmicos actuales. El mecanismo de sustitución preferente de los carbonatos por sílice implica un incremento de solubilidad de los primeros, acompañado por la disminución de la sílice. Una disminución rápida de la presión, ligada a la apertura hidráulica del sistema hidrotermal hacia la superficie, es capaz de producir sobresaturación de la sílice en el fluido, y que a bajas temperaturas (<300°C) precipita en forma de calcedonia.

III.7.4.- Alteración supergénica

Dentro de este capítulo se ha englobado un considerable lapso de tiempo, que abarca desde el final de la etapa IV, hasta la actualidad, incluyendo al menos una etapa tectónica frágil. Durante este considerable lapso de tiempo no han existido fenómenos hidrotermales especialmente intensos, aunque la tectónica alpina quizás sea la responsable del rejuego de fracturas menores y el relleno de éstas por cuarzo, dolomita, esmectitas, talco, interestratificados clorita-moscovita, bentonita y muy accesoriamente caolín.

El desmantelamiento y actividad humana han eliminado gran parte de la zona de alteración supergénica del yacimiento, que por otro lado sería presumiblemente la más rica. Solo se han encontrado cantos sueltos de un gossan pardo, muy oqueroso y rico en Zn, Cu y Ag. En las zonas de máxima fracturación y hasta una profundidad desconocida o en las escombreras la paragénesis metálica está algo retrogradada a minerales supergénicos que forman una secuencia típica y habitual, tales como

- * covellina que sustituye a esfalerita, calcopirita y galena.
- * goethita sobre pirita y calcopirita, en menor grado magnetita, hematites e ilvaíta.
- * marcasita, fruto de la alteración de pirita

Asimismo existen frecuentemente fisuras rellenas de malaquita, crisocola y goethita y algunas costras de calcantita.

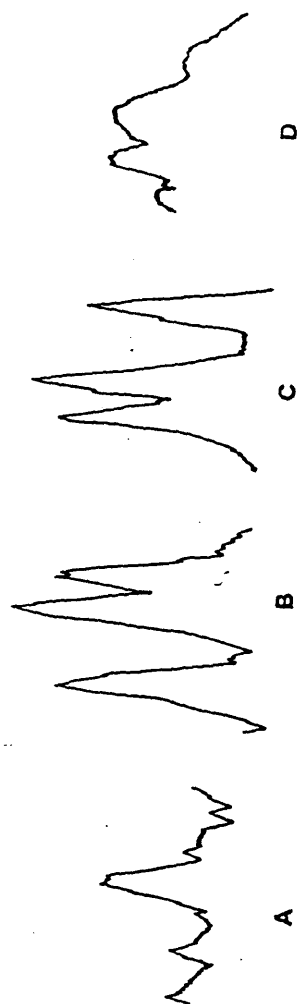


FIG. 26. - Tipos de feldespato potásico según URX. (A) Ortosa del granito de Otero (B) Microclina de triclinitidad máxima ($\Delta = 1$) de las episienitas (C) Microclina de triclinitidad intermedia (≈ 0.83) y (D) Microclina "random" con ortosa de los granitos con alteración acida. Clasificación de PARSONS (1981). Barrido 29-30°.

IV.- ASPECTOS MINERALOGICOS

Los sucesivos cambios que produce la alteración hidrotermal sobre las diversas litologías quedan reflejados tanto en la composición de los minerales como en la proporción relativa de éstos. El análisis comparativo de los minerales más características, sobre todo las que presentan un amplio rango de disolución sólida, permite definir tendencias de evolución durante la secuencia metasomática.

IV.1.- LOS MINERALES NO METALICOS

IV.1.1.- Los feldespatos

El feldespato potásico del granito no alterado es estructuralmente una ortosa con un amplio rango de solución sólida de albita. El proceso de episienitización produce una recristalización de éste, con formación de microclina de alta triclinicidad ($\Delta=1$, calculada según el método descrito en TORNOS y CASQUET, 1982) y la adaptación a las nuevas condiciones de presión y temperatura, donde la menor solubilidad de la albita en el feldespato potásico (WHITNEY y STORMER, 1976) hace que éste sea casi puro ($Mc_{93-94} Ab_{6-7}$). La deformación progresiva durante la etapa II produce un cambio mucho más gradual que el anterior con una irregular y progresiva sustitución de la ortosa por microclina de triclinicidad muy variable (desde "randomly disordered" a rangos de ordenación intermedios, CHRISTIE, 1962, FIG.26). Los feldespatos neoformados del periskarn sobre los gneises glandulares son asimismo microclinas puras ($Mc_{92-100} Ab_{0-9}$) en contraposición con las glándulas proterógenas ($Or_{70-76} Ab_{19-27} An_{3-5}$, VILLASECA, 1983).

La plagioclasa de las rocas graníticas experimenta una evolución similar, con paso de términos intermedios (An_{61-80}) a albitas casi puras ($An_{0-5} Ab_{80-100} Or_{0-17}$) durante la episienitización. La deformación II no produce un cambio composicional apreciable de la plagioclasa hasta su sustitución

final por sericita y cuarzo. El desarrollo del periskarn anortítico sobre gneises glandulares produce una sustitución de la plagioclase original (An_{23-30} , VILLASECA, 1983) por anortita casi pura ($An_{91-93} Ab_{7-9}$).

Finalmente, los feldespatos ligados al desarrollo de venas hidrotermales tardías no han sido analizados, aunque parecen corresponder a albitas y adularias casi puras. En los tipos más tardíos se han observado cristales de feldespato potásico con la macla de adularia.

IV.1.2.- Las micas blancas

Intimamente ligados a toda la alteración hidrotermal sobre rocas aluminicas aparecen diversos minerales micáceos con distintas morfologías y composiciones. Su composición es de gran importancia para la interpretación de la alteración hidrotermal en cuanto que está condicionada por la presión, la temperatura, la composición del fluido y la de la roca de caja (e.g. PARRY et al., 1984). En Almadenes aparecen desde micas blancas ligadas a procesos tardimetamórficos y tardimagmáticos hasta sericitas y arcillas asociadas a los fenómenos hidrotermales y supergénicos más tardíos. Para todos ellos se utiliza el término general de sericita, propio de las micas blancas dioctaédricas y potásicas, de grano fino, ligadas a procesos metasomáticos e hidrotermales de tipo ácido, y que engloba tanto a moscovitas como a fengitas e illitas y sus términos intermedios.

Para la clasificación y descripción de los distintos tipos de sericitas se ha seguido fundamentalmente los trabajos de JOHAN y LEBEL (1980), LEROY y CATHELINÉAU (1982), CATHELINÉAU (1983 a y b), LEROY (1984) y PARRY et al. (op.ct.). En estas micas dioctaédricas, la desviación, a veces bastante acusada, con respecto a la composición de la moscovita teórica lleva a considerar la existencia de dos soluciones sólidas, moscovita-celadonita, continua (fengitas), y moscovita-paragonita, discontinua (LEROY y CATHELINÉAU, op.ct.).

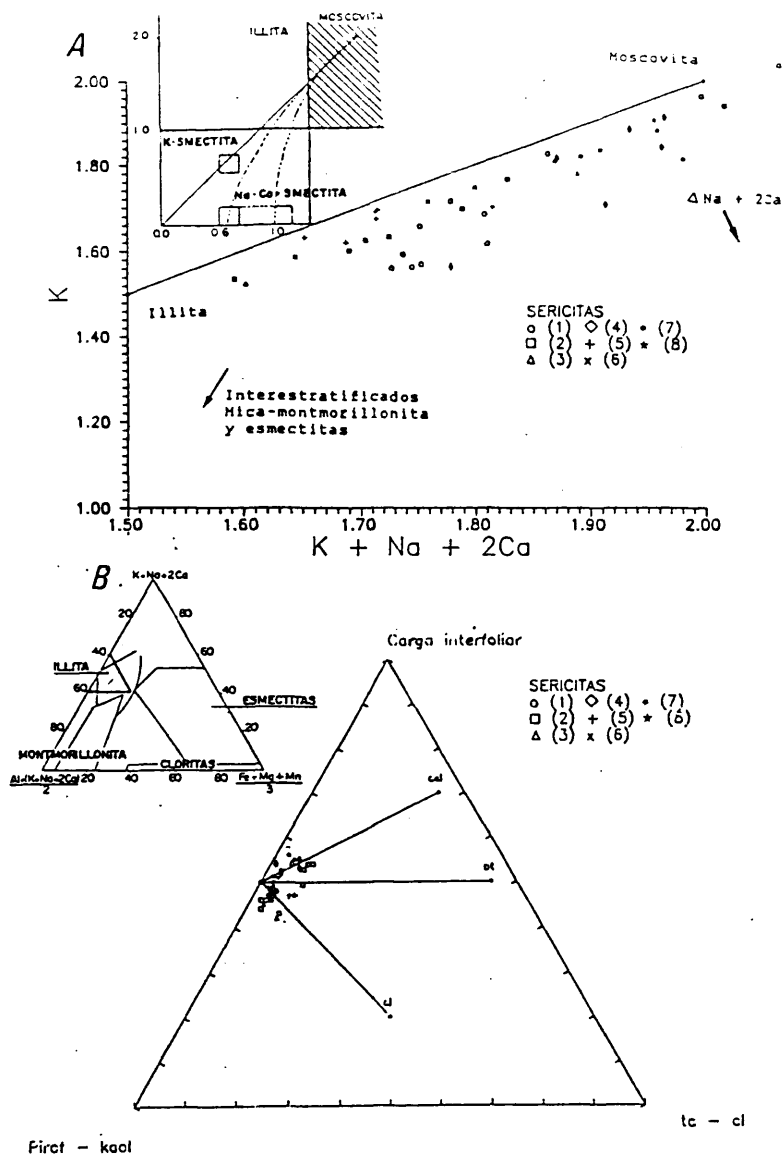


FIG. 27.- a) Diagrama K - K+Na+2Ca b) Diagrama triangular carga interfoliar (K+Na+2Ca) - ferromagnesianos ((Fe+Mg+Mn)/3) - pirofillita+caolinita ((Al-(K+Na+2Ca))/2) de las sericitas de Almadenes. (1) Gneises silicificados. (2) Alteración ácida sobre granitos (3) Diques hidrotermalizados (4) Periskarn (5) Brechas polimícticas (6) Cloritita I (7) Granito silicificado (8) Cloritita III.

La solución sólida moscovita-celadonita viene expresada por la sustitución del Al por Si en la posición tetraédrica ($\% \text{ cel} = (\text{Si}-6) \times 100/2$). La sustitución paragonítica viene definida por la proporción molar de Na en la posición interfoliar ($\% \text{ par} = \text{Na} \times 100 / (\text{Na} + \text{K})$).

La discriminación entre los tipos de sericitas se realiza mediante la comparación entre el contenido en K y la suma total de todos los cationes interfoliares ($\text{K} + \text{Na} + 2\text{Ca}$), que permite discriminar entre esmectitas, illitas y moscovitas (FIG.27a). La proyección de las sericitas muestra que se sitúan abarcando todo el campo de la serie illita-moscovita (CATHELINEAU, 1983a). En las sericitas graníticas existe un incremento gradual en la proporción de illita asociado a la evolución del proceso hidrotermal; esto se interpreta como debido a la bajada de temperatura durante la evolución del sistema, tal como ha sido citado en múltiples sistemas hidrotermales y geotérmicos (e.g., HENLEY et al., 1984).

En la FIG.27b se han proyectado las sericitas en base a la relación (carga interfoliar) - (ferromagnesianos) - (pirofilita + caolinita) que permite caracterizar estas sericitas en base a su tendencia de enriquecimiento en biotita, clorita y celadonita. En este diagrama $\text{nM}^{2+} - \text{R}^{2+} / 3 - (\text{R}^{3+} - \text{nM}^{+}) / 2$ (CATHELINEAU, 1983a), todas las sericitas se encuentran dentro del campo de las illitas, sin ninguna desviación apreciable hacia otro tipo de filosilicatos.

La relación entre las sustituciones moscovita - paragonita y moscovita - celadonita (FIG.28a) muestra una evolución poco marcada con incremento de la proporción de celadonita, desde sericitas pobres en celadonita (1-22%) ligadas a la deformación II hacia términos algo más ricos (5-30%) ligadas a la etapa III. El contenido en paragonita también parece descender de una manera progresiva desde valores medios del 6% a contenidos del 3%; de esta tendencia general se separan las moscovitas del

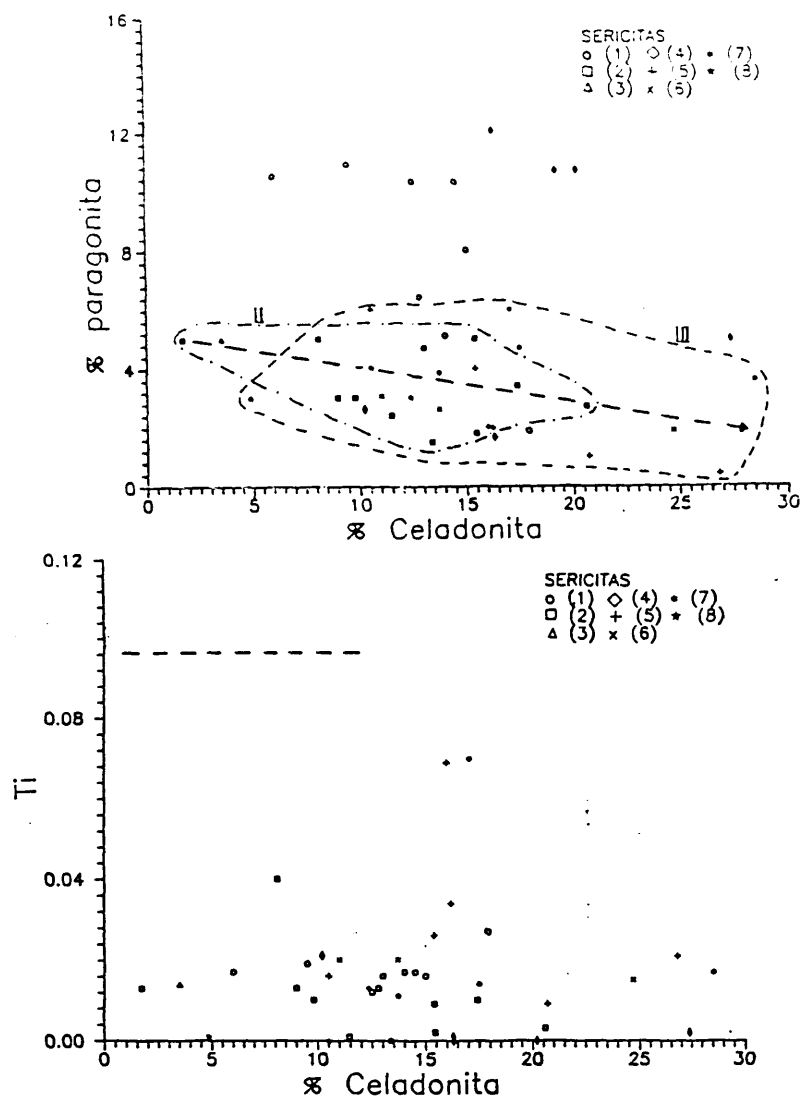


FIG.28.- a) Diagrama binario %paragonita - %celadonita. (b) Diagrama binario %celadonita - Ti. La línea discontinua indica el contenido mínimo aproximado en Ti de las micas magmáticas. (1) Gneises silicificados. (2) Alteración ácida sobre granitos (3) Diques hidrotermalizados (4) Periskarn (5) Brechas polimícticas (6) Cloritita I (7) Granito silicificado (8) Cloritita III.

granito silicificado, con elevados contenidos en paragonita.

Esta evolución parece similar, aunque menos definida, a la observada por CATHELINÉAU (1983a) y LEROY (1984) en la alteración retrógrada de las episienitas mineralizadas con U en Francia, donde aparece una evolución progresiva hacia contenidos menores en paragonita con el incremento en celadonita e interpretada como una evolución temporal del fluido; esta disminución progresiva del contenido de paragonita ha sido explicada tradicionalmente por su menor solubilidad en la moscovita a temperatura decreciente. La perfecta continuidad existente entre las sericitas ligadas a las etapas II y III y la poca variación en el contenido en paragonita puede interpretarse en el sentido de que la precipitación se ha realizado en un intervalo de temperatura muy pequeño o que ha existido un rápido reequilibrio de las sericitas, tal como ha sido citado también en ciertos sistemas hidrotermales (e.g., RAIMBAULT, 1984, LEROY, op.ct.). Sin embargo, la ausencia de feldespatos durante la mayor parte de la alteración hidrotermal de los granitos sugiere que la relación Na^+/K^+ de los fluidos es menor a la definida por el tampón cuarzo-moscovita-feldespatos tal como ha sido observado por TORNOS et al., (1989) en un sistema equivalente, y por lo tanto el contenido en paragonita, que depende en este caso de la composición del fluido (PARRY et al., 1984), es menor al supuesto. Este fenómeno tiene importantes aplicaciones en la aplicación de la sericita como geotermómetro y en la estimación del pH de las disoluciones hidrotermales; una discusión más extensa del problema aparece en el Cap.VII.

LEROY y CATHELINÉAU (1982) y LEROY (1984) discriminan asimismo las distintas generaciones de sericitas en base al contenido en TiO_2 , distinguiendo las micas primarias (ígneas) de las ligadas a procesos subsolidus (secundarias). Este mismo criterio ha sido empleado tradicionalmente (e.g. GUITARD, 1970) para discriminar rocas de origen orto y paraderivado, aun en presencia de metamorfismo de alto grado (TORNOS y CASQUET,

relación $Fe/Fe+Mg$ frente al contenido en Si (DEER et al., 1966). Las cloritas de Almadenes presentan un contenido en Si muy similar al de la media de cloritas (FRATER, 1983), aunque los contenidos en Fe son muy superiores a éste. En las rocas aluminicas existen dos tendencias de alteración hidrotermal (FIG.29): (A) alteración de tipo ácido de granitos y gneises que conlleva un pequeño descenso en la proporción de Si y aumento en la relación $Fe/Fe+Mg$ (de ripidolita a Fe-ripidolita y pseudoturingita) a medida que evoluciona la roca

cataclasis ==> alteración ácida ==> cloritita I

y (B) la tendencia inversa, que se observa en la skarnificación de los gneises, con incremento de la relación $Mg/Mg+Fe$ (ripidolita a clinocloro).

En la Serie Verde, se observa una tendencia similar a la de tipo (A) con la evolución progresiva del aposkarn (FIG.30). Las ligadas al skarn de epidota+clorita presentan composiciones de picnocloritas y ripidolitas pobres en Fe que pasan a ripidolitas férricas en las clorititas II. La composición de éstas últimas es muy similar a la de las clorititas I desarrolladas sobre el granito. Las clorititas IV que sustituyen a la epidotita del skarn oxidado, son más ricas en Mg y por ello se suponen relativamente tempranas. Las ligadas al chert tardío son muy ricas en Si y Mg (penninitas).

La cantidad en Al^{VI} en relación a $Fe+Mn$ y al Mg (FIG.31) es muy constante, por lo que la variación composicional de las cloritas está casi exclusivamente definida por las relaciones $Fe-Mg-Mn$ y en mucho menor grado $Si-Al^{IV}$. En el caso de las cloritas desarrolladas sobre rocas aluminicas, se observa un incremento progresivo de la relación $Fe+Mn/Mg$ a lo largo de todo el proceso de alteración (A). Sin embargo, se observa como en las cloritas más tardías, que van ligadas a mineralización, la variación composicional es muy pequeña; esto es debido

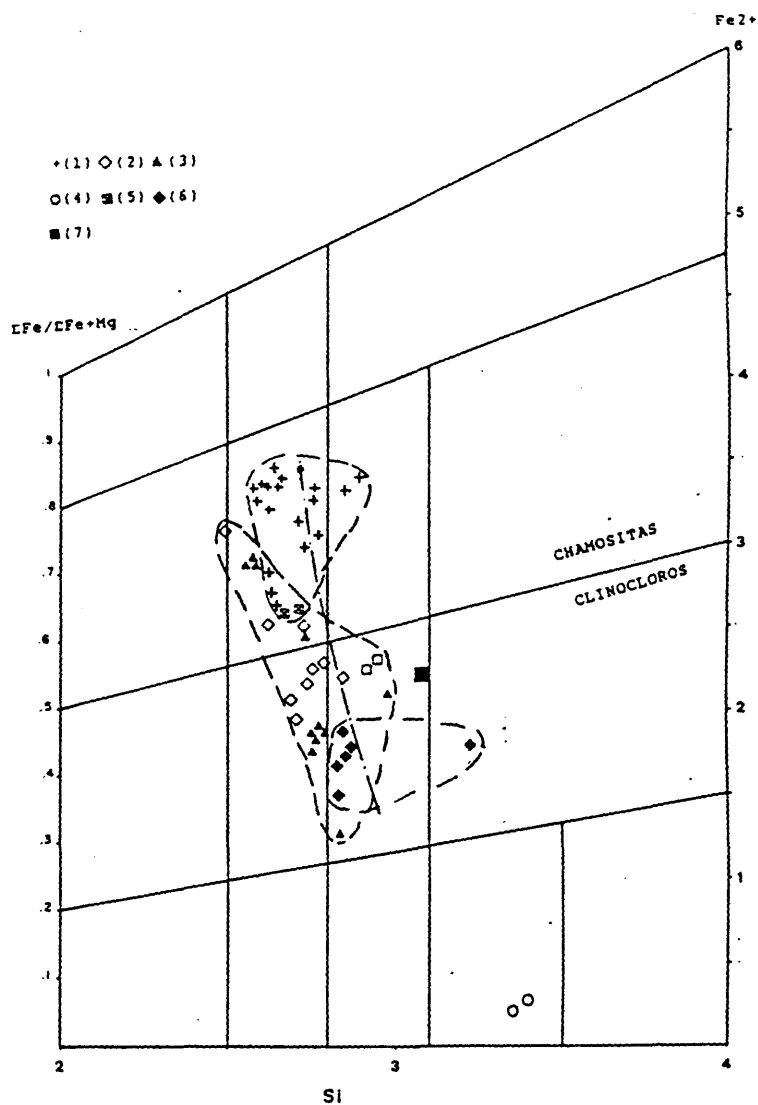


FIG. 30.- Clasificación de cloritas de la Serie Verde (HEY, 1954). (1) Cloritas II (2) Skarn epidota + clorita (3) Skarn epidotítico (4) Chert (5) Skarn biotítico (6) Skarn oxidado (7) Brechas polimícticas.

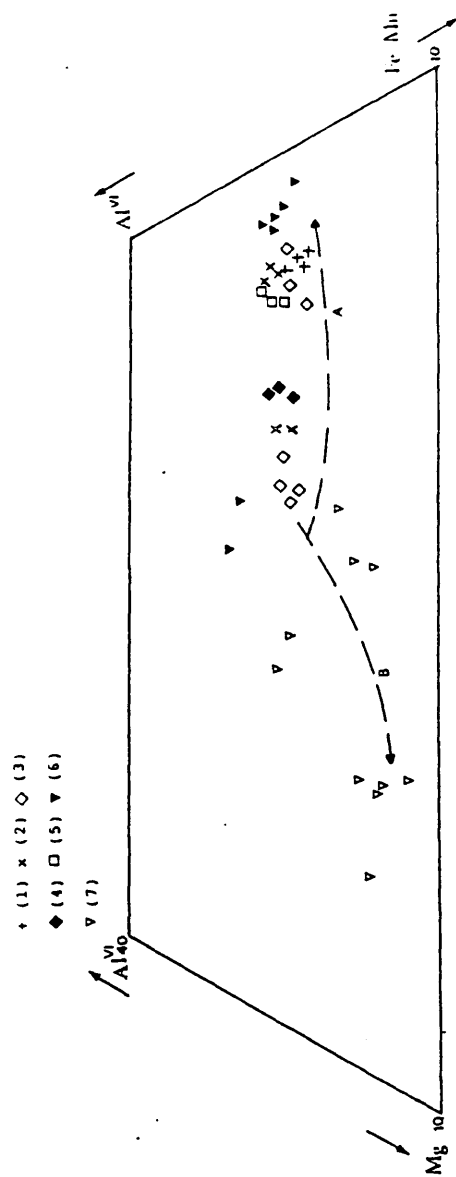


FIG. 31.- Rango de sustitución octaédrica en las cloritas de rocas aluminicas. (1) Clorita III (2) Alteración ácida sobre granitos (3) Dique hidrotermalizado (4) Granito silicificado (5) Clorita I (6) Gneis silicificado (7) Periskarn. Las tendencias (A) y (B) son las mismas que las de la FIG. 29.

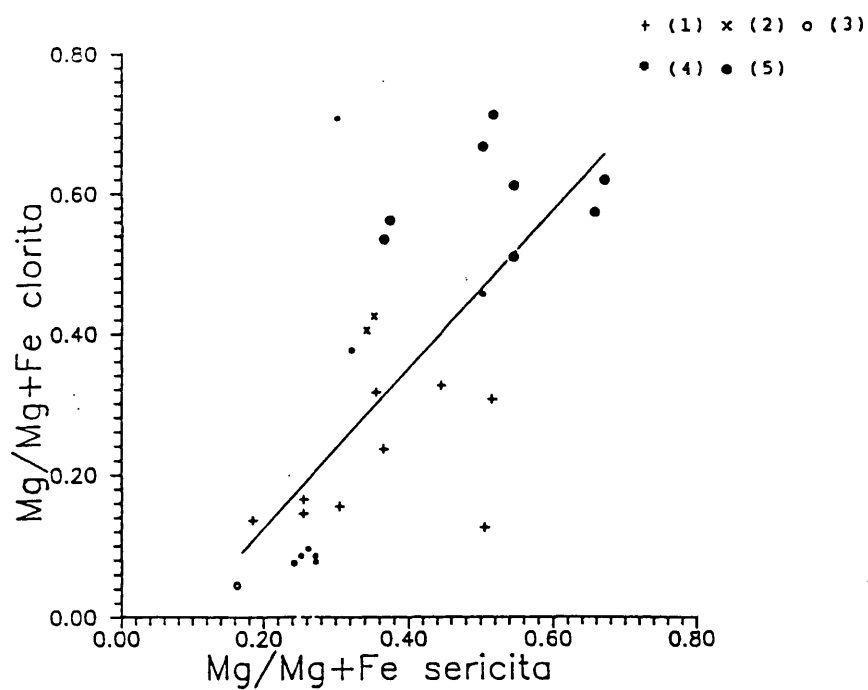


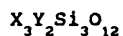
FIG. 32.- Diagrama Mg/Mg+Fe en cloritas y sericitas. (1) Alteración ácida y cloritita I (2) Dique hidrotermalizado (3) Cloritita III (4) Gneis silicificado (5) Periskarn.

probablemente a la existencia de fases oxidadas de Fe que tamponan la actividad del mismo y crean un campo de estabilidad muy restringido para estas cloritas, tal como ha sido expuesto por BARTON et al., (1977). El incremento de Mg en el proceso de formación de periskarn sobre gneises (tendencia B) presenta, al contrario que la tendencia (A) un ligero descenso en el contenido de Al^{VI} y una mayor dispersión en la relación Fe+Mn/Mg de las cloritas, lo que concuerda con la ausencia de minerales metálicos en este periskarn.

La buena correlación existente entre las relaciones Mg/Fe en cloritas y sericitas asociadas (FIG.32) sugiere que esta relación está definida por la composición de la roca y del fluido. Esto ha sido demostrado por WALSHE y SOLOMON (1981) en el caso de la asociación clorita + fase rica en Fe + cuarzo y por HENDRY (1981) en el caso de las sericitas.

IV.1.4. Los granates

La fórmula general de los granates es:



donde X son cationes divalentes (Ca, Fe^{2+} , Mg o Mn) e Y trivalentes (Fe, Al, Cr...). Los granates de los skarns pueden tener composiciones bastante variables; así, los de Almadenes son granditas con pequeñas sustituciones de Ca por Mn y Fe^{2+} . La mayor parte de ellos se pueden referir al sistema ternario andradita(Fe^{3+} ,Ca) - grossularia(Al^{3+} ,Ca) - espessartina (Al^{3+} ,Mn). Las proporciones de Fe^{2+} (almandino) y Mg (piropo) son muy bajas excepto donde la proporción de Mn es relativamente alta (GUY, 1979, NEWBERRY, 1983). Asimismo pueden darse excepcionalmente sustituciones del Fe^{3+} por elementos menores como el Ti y Sn (hasta 2.28% Sn, KWAK y ASKINS, 1981, DICK y HODGSON, 1982, MULHOLLAND, 1984), que son de gran importancia como fuente de metales que se liberan durante la alteración retrógrada. El agua en los granates (hidrogrossularia e hidroandradita, SHOJI, 1975) depende poco de la XH_2O y mucho de la temperatura, apareciendo únicamente en skarns de muy baja

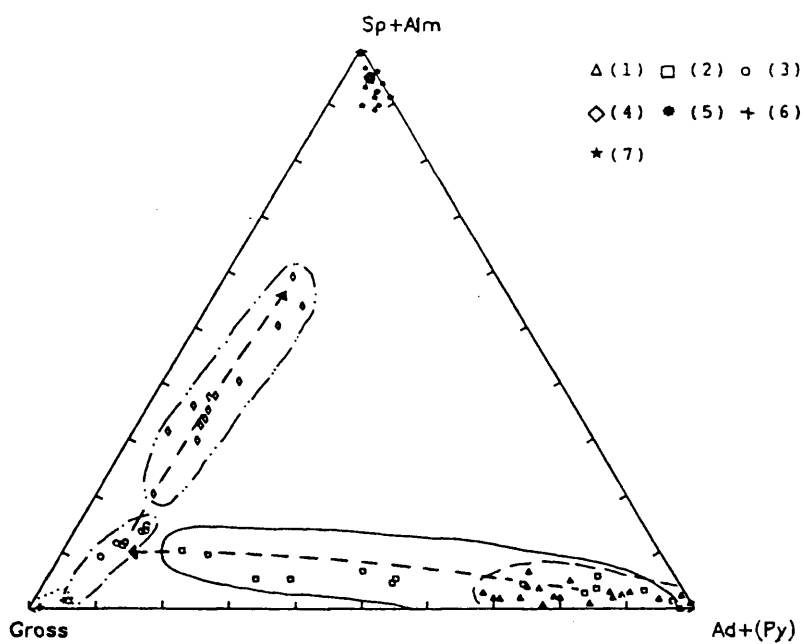


FIG.33.- Diagrama triangular Grossularia - Andradita - Espessartita + Almandino de los granates. (1) Skarn granatítico con andradita (2) Skarn granatítico con grandita (3) Skarn intermedio (4) Skarn intermedio tardio (5) Granito silicificado (6) Mármoles (7) Episienitas.

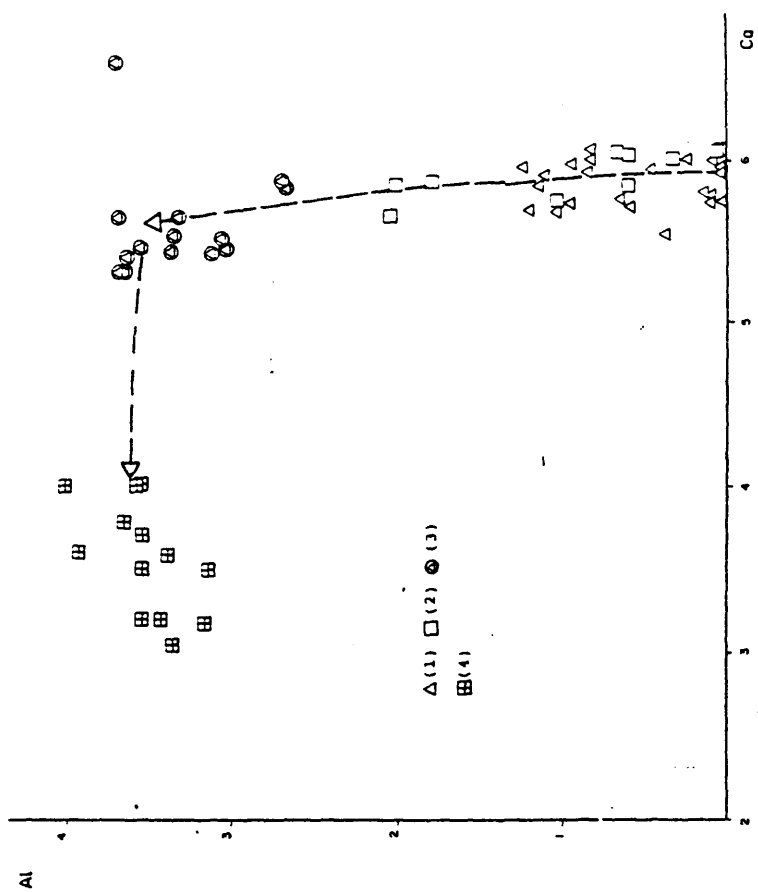


FIG. 34.- Diagrama binario Al-Ca de granates del skarn. (1) Skarn granatítico con andradita (2) Skarn granatítico con grandita (3) Skarn intermedio (4) Skarn intermedio tardío.

temperatura ($T < 300^{\circ}\text{C}$ aprox.). Las condiciones geotermométricas durante la formación de los granates en Almadenes permiten suponer (Cap.VII.3) que el contenido en agua de éstos es mínimo.

La composición de los granates de los skarns, así como sus complejos zonados muestran una clara relación con el tipo de mineralización desarrollada (e.g. EINAUDI et al., 1981, EINAUDI y BURT, 1982, DICK y HODGSON, 1982), tal como se muestra en la FIG.38.

Los granates ligados al metamorfismo regional de mármoles calcíticos son de composición fundamentalmente grossularica y se distinguen mineralógicamente de los granates del skarn intermedio por sus contenidos muy bajos en Mn (0-1% Sp).

A diferencia de los granates en los skarns, mármoles o rocas de silicatos cálcicos, los de las rocas aluminicas (granitos y gneises), son radicalmente distintos, con composiciones de tipo pirlaspítico. Así, los granates que aparecen en la alteración ácida de rocas aluminicas (granitos y gneises) muestran composiciones muy similares entre sí. Los contenidos en Mn de los ligados a la alteración hidrotermal de los gneises muestran composiciones ($\text{Alm}_{87-91} \text{Py}_{2-6} \text{Gross}_{0-1} \text{Sp}_{5-8}$) similares a los de los granates metamórficos ($\text{Alm}_{80-89} \text{Py}_{2-6} \text{Sp}_{4-17} \text{Gros}_{1-6}$, VILLASECA, 1983), pero algo más bajos en grossularia. En el caso de los granates presentes en la alteración hidrotermal de los granitos estos no pueden ser primarios en cuanto que las adamellititas de Otero no presentan granate accesorio reconocido. Los presentes en el granito silicificado ($\text{Alm}_{70-72} \text{Py}_8 \text{Sp}_{18-19} \text{Gros}_{2-3}$) son muy similares a los que aparecen en los gneises, pero más ricos en Mn, aunque no presentan enriquecimientos en espessartina tan altos como los de los granates ligados a granitos peraluminicos del Sistema Central ($\text{Alm}_{58-78} \text{Py}_{0-7} \text{Sp}_{12-42} \text{Gros}_{0-5}$, APARICIO et al., 1975, BRANDEBOURGUER, 1984).

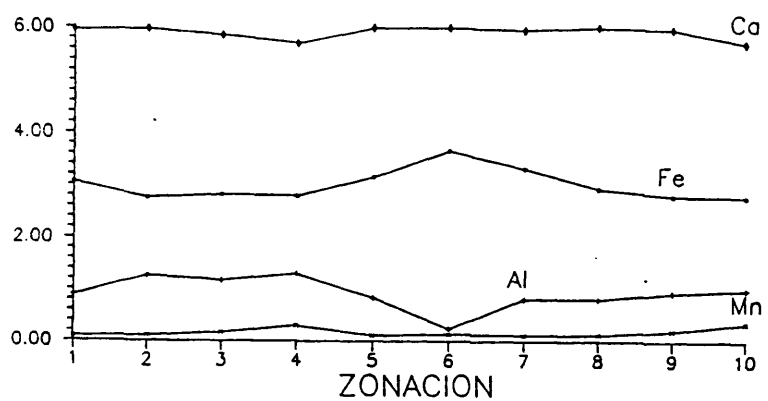
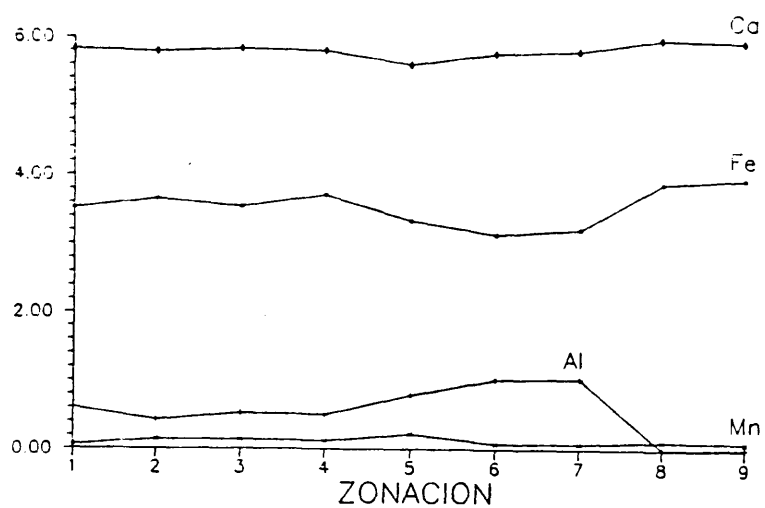


FIG.35.- Zonados de granates del skarn granatítico. Muestra superior: T-12424, Muestra Inferior: T-77270. El tamaño de los cristales es alrededor de 5 mm. y el intervalo entre análisis es de 0.5 mm. El centro del cristal es aproximadamente el análisis 6. En abscisas átomos en en fórmula estructural.

IV.1.4.1.- Variaciones composicionales en los granates del skarn.

La proyección de los granates del skarn de Almadenes en la FIG.33 muestra claramente una evolución, sin discontinuidades apreciables, a lo largo del crecimiento del skarn granatítico, con incremento del componente grossularia, y en menor grado espessartina a costa de la andradita. Las composiciones del skarn intermedio parecen indicar una continuación de esa tendencia hacia un enriquecimiento en grosularia, pero con pérdida de Mn. Finalmente, las granatitas más tardías del skarn intermedio, que corresponderían a los términos finales de la evolución de los granates, tienen un fuerte incremento en Mn.

La proyección de los granates analizados en el diagrama Al-Ca (FIG.34), que refleja los distintos grados de sustitución en las posiciones X e Y, muestra claramente los dos conjuntos citados, por un lado una tendencia inicial rica en Ca y con un incremento gradual de la relación Al/Fe, y por otro una evolución tardía rica en Al y en la que el Mn y Fe^{2+} sustituyen al Ca.

La composición de estos granates es similar a la de los skarns de W (FIG.33 y 38), y aunque su evolución es inversa a la encontrada en algunos skarns con W (e.g., King Island, KWAK, 1978b) parece similar a la citada por GUY (1979) en Costabona, con términos iniciales andradíticos y finales ricos en espessartina. Estos últimos corresponden a los denominados granates subcálcicos por NEWBERRY (1983), que contienen más del 5% de almandino + espessartina; son casi exclusivos de los skarns de wolframio (EINAUDI y BURT, 1982) reductores a moderadamente reductores (NEWBERRY, op.ct.).

Una evolución de granates con estas características no cuadra con ninguna de las evoluciones descritas para otros tipos de skarns, ya que los de Cu y Zn-Pb presentan poco Mn y los de Sn son grossularias - espessartinas (EINAUDI y BURT, 1982). Esta caracterización de los granates de Almadenes como de skarn de W choca, sin embargo, con la composición de otros minerales y las

características generales de dichos skarns (I Parte, Cap.II).

La zonación de los granates de los skarns es muy variable y depende mucho de las condiciones intrínsecas de cada uno. Un estudio somero de la zonación de los granates del skarn granatítico (FIG.35) muestra que presentan un zonado de tipo oscilatorio complejo en cada uno de los cristales, pero que éste es de pequeña magnitud. Solo se observan zonas con proporciones variables en la relación Al/Fe^{3+} ; esta zonación puede ser interpretada como característica de metasomatismos de tipo infiltracional (e.g. KERRICK, 1977), con cambios repentinos en la presión y temperatura o más probablemente en la composición de los fluidos.

IV.1.4.2.- La anisotropía de los granates

La anisotropía es un fenómeno restringido a los granates cálcicos ligados a skarns, en donde es un fenómeno relativamente común que ha sido tema de abundantes trabajos tanto de tipo experimental como teórico (v.g. SHOJI, 1965, BURT, 1977, VELASCO y AMIGO, 1981, AKIZURI, 1984).

Los granates del skarn de Almadenes muestran cuatro tipos fundamentales de anisotropía; granates casi isótropos (granates ricos en espessartina), con anisotropía únicamente en los bordes (skarn granatítico rico en andradita), con anisotropía concéntrica consistente en alternancias de bandas isótropas y anisótropas (skarn granatítico de composición intermedia) o con anisotropía en sectores (skarn intermedio). Estas últimas son similares a auténticos maclados polisintéticos paralelos a (110) (VELASCO y AMIGO, 1981).

Las diferentes hipótesis propuestas para explicar el fenómeno se agrupan fundamentalmente en:

- Variaciones en el contenido en Si según zonas (HARNISH y BROWN, 1986).
- Transición cristalina de polimorfos de alta a baja temperatura

que crea tensiones residuales. El enfriamiento rápido (SHOJI, 1965) implica un cierto desorden estructural al pasar de la fase de alta temperatura (cúbica) a otra de baja temperatura (tetraedros pseudocúbicos) con reorganización incompleta del Al y Fe en la posición octaédrica.

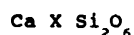
- Efectos magneto-óptico producido por la sustitución de Ca por REE (Y).
- Tensiones internas por mezcla isomorfa de componentes con distinto radio iónico y enfriamiento posterior.

La relación directa de la anisotropía zonada con los granates de composición intermedia de las granditas, junto con la ausencia de cantidades apreciables de tierras raras en los granates de Almadenes, sugiere que la sustitución Fe^{3+} - Al^{3+} es la responsable directa del fenómeno (BURT, 1972c). Aunque VELASCO y AMIGO (op.ct.) no observan una variación composicional clara entre lamelas isótropas y anisótropas, en este caso existe cierta variación composicional (FIG.35) con incremento de la relación gross/ad en las bandas anisótropas. Esta observación se ve apoyada por los datos de MEINERT (1982), que encuentra las andraditas (>90% Ad) siempre son isótropas, mientras que los granates intermedios (<85% Ad) pueden ser isótropos o anisótropos.

El caso de los granates ricos en grosularia, con anisotropía en sectores radiales, no es explicable por la sustitución Fe/Al. En estos la anisotropía solo puede deberse a la aparición de campos de esfuerzos perpendiculares a las caras del cristal y que están asociados a las variaciones volumétricas que experimenta el mismo al entrar el Al_2O_3 en la red ($V_m \approx \pm 5\%$). Este tipo de zonado parece, por lo tanto, característico de cristales poco zonados químicamente y lo suficientemente ricos en Al como para que se produzca la suficiente distorsión en la red durante el enfriamiento.

IV.1.5.- Los clinopiroxenos

Los piroxenos cálcicos, que son casi los únicos que aparecen en skarns, presentan una fórmula estructural general:



donde X= Mg, Fe y Mn se encuentran en M(1) con disposición teóricamente aleatoria (BIRD et al., 1984). Estos clinopiroxenos cálcicos (serie hedembergita - diopsido - johansenita) presentan una solución sólida completa en la posición X. El Al sustituye parcialmente al Si; aunque mientras que en los skarns cálcicos no suele pasar del 1%, en los de tipo magnésico el Al puede llegar hasta el 10% en peso (CASQUET, 1980).

En la FIG.37 se han representado los distintos piroxenos de la mineralización. Debido a que las posiciones M(2) se encuentran totalmente saturadas por Ca (Ca≈1) la proyección de los análisis cae cerca de la línea límite de los piroxenos. El término johansenítico no tiene cabida en este diagrama, por lo que se ha añadido al Fe²⁺. Así, los clinopiroxenos muestran un espectro que abarca todo el conjunto de los clinopiroxenos cálcicos desde las hedembergitas a diopsidos, con representación en los términos intermedios (ferrosalitas y salitas). La proyección de los piroxenos del skarn de Almadenes en el diagrama triangular diopsido - hedembergita - johansenita (FIG.37) muestra una evolución similar a la de los granates, con términos iniciales ricos en Fe en el skarn piroxenítico de alta temperatura que evolucionan progresivamente hasta diopsidos casi puros en el skarn intermedio. Al igual que ocurre con los granates estos últimos se distinguen composicionalmente de los ligados al metamorfismo regional de mármoles por ligeras variaciones en el contenido de Mn (0-4% frente a contenidos nulos en los mármoles). En los términos intermedios del skarn piroxenítico se observa un fuerte enriquecimiento en Mn en aquellos piroxenos ligados a la mineralización de Zn (6-36% Jo); los clinopiroxenos equivalentes, pero no mineralizados, presentan mucha menor proporción de johansenita (6-9% Jo).

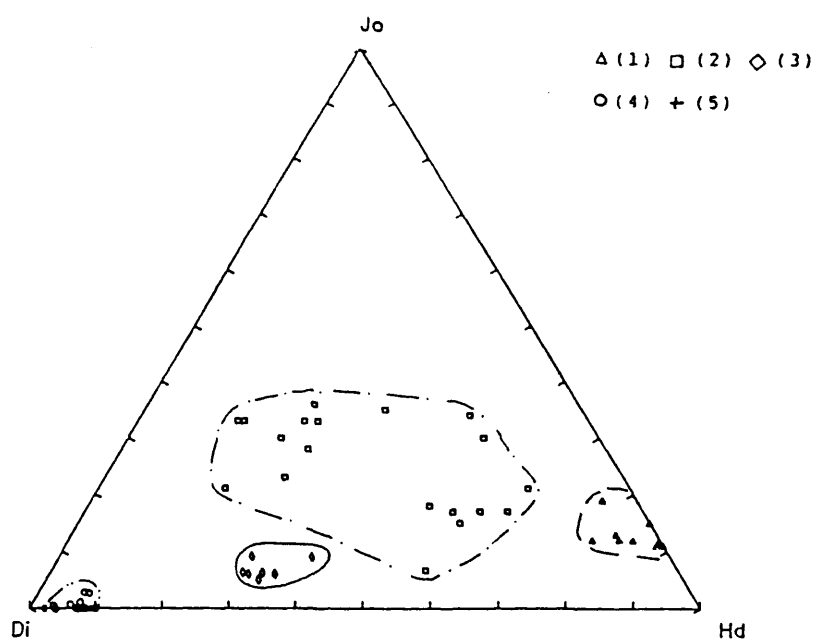


FIG.36.- Diagrama triangular Di - Hd - Jo de los piroxenos. (1) Piroxeno incluido en andradita del skarn granatítico (2) Skarn piroxenítico mineralizado (3) Skarn piroxenítico estéril (4) Skarn intermedio (5) Mármoles.

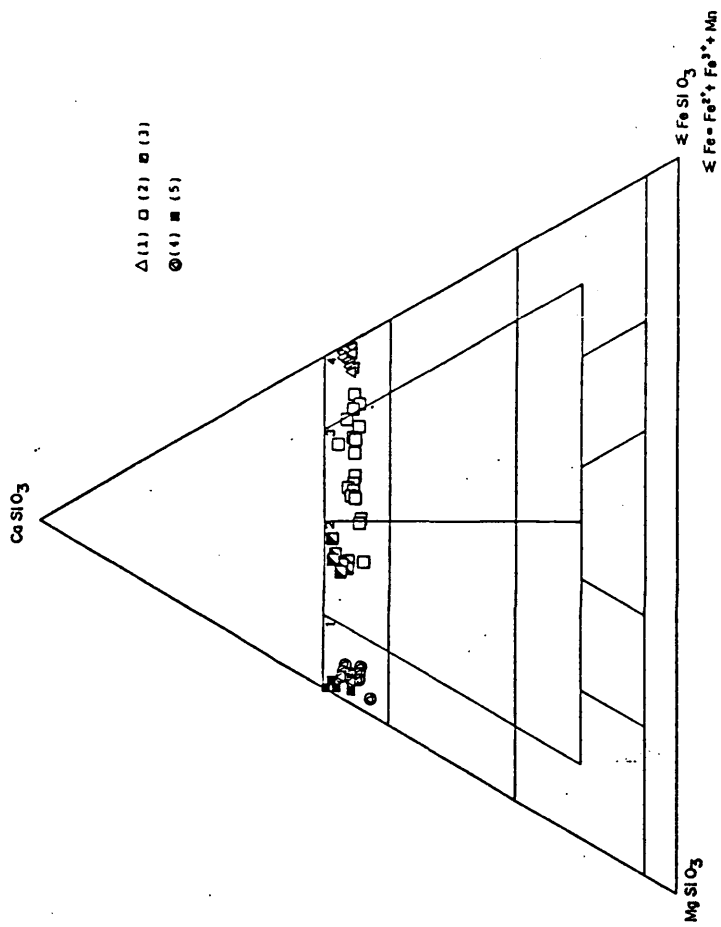


FIG. 37. - Diagrama triangular Ca - Mg - ΣFe de los piroxenos (1) Piroxeno incluido en andradita del skarn granatítico (2) Skarn piroxenítico mineralizado (3) Skarn piroxenítico estéril (4) Skarn intermedio (5) Mármol. 1. - Diopsidos 2. - Salitas 3.-Ferrosalitas 4.- Hedembegitas.

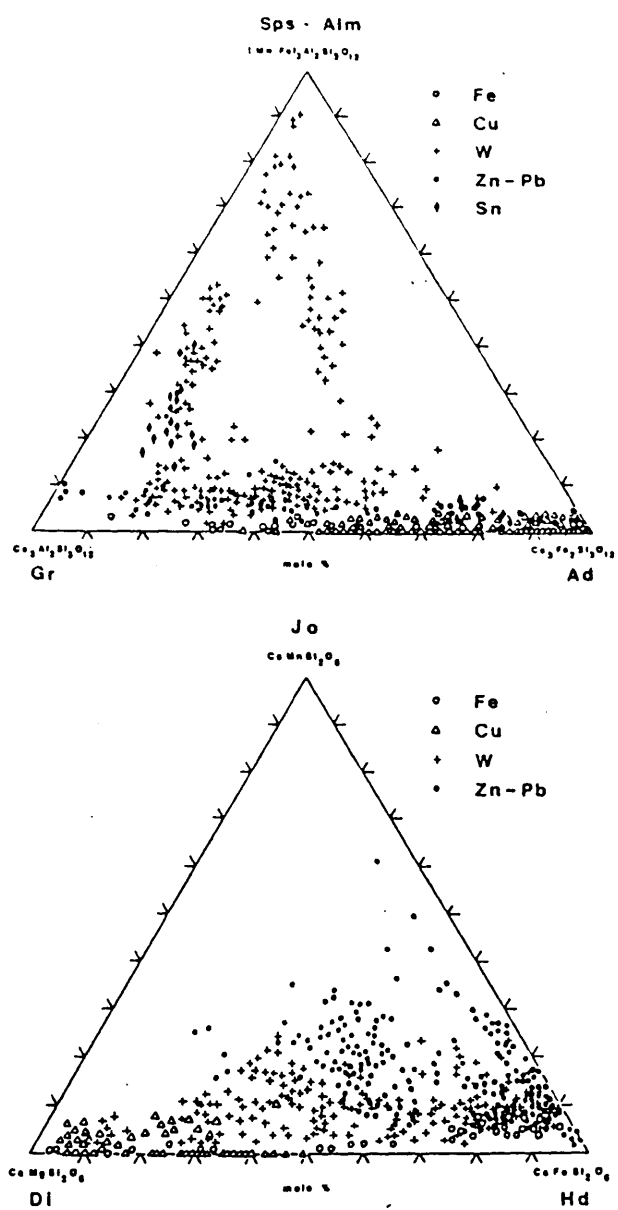


FIG.38.- Tipos de granate y piroxeno y mineralizaciones asociadas (de EINAUDI y BURT, 1982).

La relación entre la composición de los clinopiroxenos y los distintos tipos de skarns mineralizados ha sido objeto de múltiples trabajos. Aunque en la mayor parte de los skarns no se observa una correlación clara con la composición del piroxeno (EINAUDI et al., 1981, EINAUDI y BURT, 1982, BURTON et al., 1982), es un hecho demostrado la relación entre piroxenos ricos en Mn y las mineralizaciones de Zn, concretamente en los skarns someros distales de Zn-Pb (BURT, 1977, DEER et al., 1966, ABRECHT, 1985); dentro de este conjunto, MEINERT (1984) cita enriquecimientos de hasta el 50% de molécula johansenítica. El alto contenido en Mn en los piroxenos (hasta un 40% Jo) del skarn piroxenítico y su asociación con esfalerita indican claramente un tipo Zn-Pb. Sin embargo, en estos skarns de Zn-Pb los piroxenos más ricos en Mn (johansenita) son los más tardíos y a ellos suelen estar ligados piroxenoides (rodonita, bustamita). En el caso de Almadenes, no solo se observan piroxenoides, sino que los piroxenos del skarn intermedio se asemejan a los de los skarns con W, aunque la tendencia es inversa a la de la mayoría de los skarns de este tipo, con incremento de la cantidad de Fe con la evolución del skarn (v.g. Costabona, GUY, 1979). Por lo tanto, concluimos que los piroxenos de Almadenes reúnen características intermedias a las de los skarns de Zn-Pb y W (FIG.36 y 38), fenómeno que es discutido posteriormente al tratar la tipología de este skarn.

IV.1.6.- Las idocrasas.

La idocrasa o vesubiana aparece como cristales accesorios asociados al skarn intermedio o a las clorititas IV del skarn oxidado. Su fórmula estructural es muy compleja y hasta el momento existen diversas formulaciones de la misma (e.g. HOCHILLA et al., 1982, HOISCH, 1985). Este mineral se caracteriza por una elevada tasa de solución sólida entre los componentes Mg, Fe, Al y Ti, lo que hace que tenga un gran potencial como indicador petrogenético aunque por el momento la ausencia de datos termodinámicos fiables y el desconocimiento de

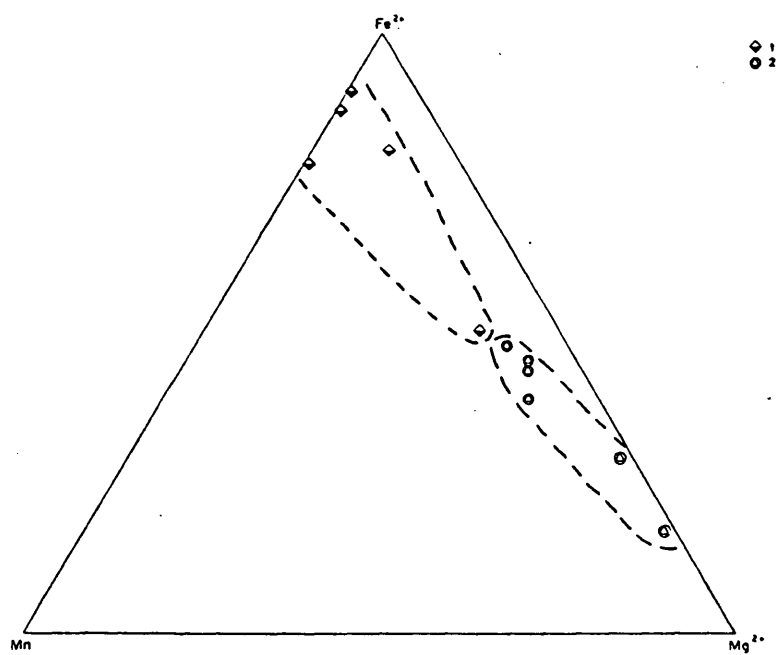
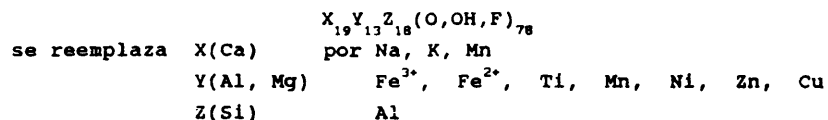


FIG.39.- Triangulo Fe - Mg - Mn de composiciones de idocrasas.
 (1) Skarn oxidado (2) Skarn intermedio.

su estructura hacen su interpretación difícil.

Existen dos términos extremos con soluciones sólidas complejas, la idocrasa-Mg, que es la mejor conocida (HOCELLA et alt., op.ct.) y la idocrasa-Fe, producto de la sustitución de (Mg,Al) por (Fe, Ti). Existen además otras sustituciones menores, ya que en la fórmula general (HOCELLA et alt., op.ct.):



Las idocrasas de Almadenes presentan casi totalmente saturadas las posiciones X y Z por Ca y Si respectivamente. La posición Y está ocupada por cantidades muy variables de Al, Fe, Mn y Mg, junto con cantidades relativamente altas de Ti. En las idocrasas del skarn intermedio se han reconocido trazas de Cu, Zn y Sn que se alojan teóricamente en esta posición. Sustituyendo al (OH) pueden aparecer cantidades variables de Cl y F (1.15-1.82).

La comparación entre los distintos tipos de idocrasa (FIG.39) muestra que son minerales con gran variedad química, con una relación inversa entre el contenido en Fe²⁺ y Mg; se observa además un aumento progresivo del Mn con el de Fe²⁺. Las del skarn intermedio presentan una relación Mg/Fe²⁺ alta y con poco Mn; las idocrasas asociadas a las clorititas IV tienen una relación Mg/Fe²⁺ baja con enriquecimiento progresivo en Mn, a medida que aumenta el Fe²⁺.

IV.1.7.- Las epidotas

Las epidotas aparecen como mineral fundamental del aposkarn del mismo nombre; más accesoriamente aparecen en las clorititas II, skarn anfibolítico y en el periskarn. Las ligadas al skarn anfibolítico y a las clorititas II son relictas del skarn

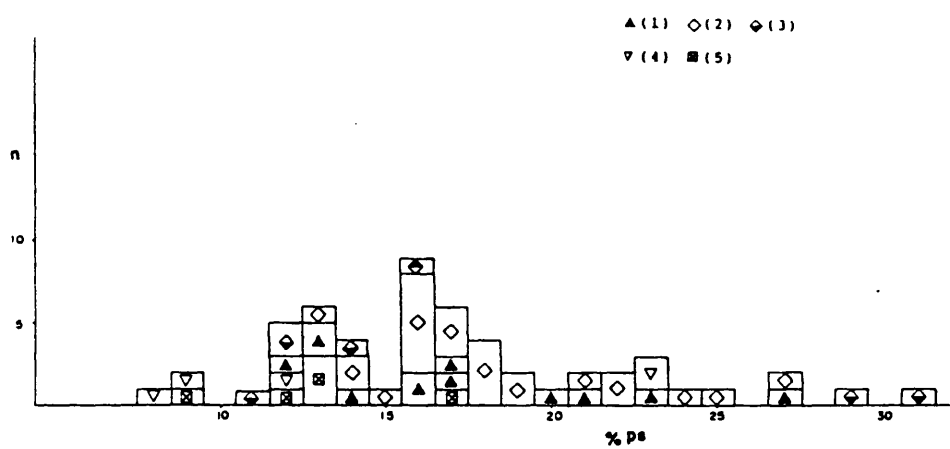
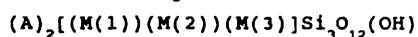


FIG.40.- Contenido en pistacita de las epidotas de Almadenes
 (1) Skarn epidotítico (2) Skarn epidota + clorita (3) Skarn oxidado (4) Skarn biotítico 5) Periskarn.

epidotítico anterior en el tiempo y por ello se tratan conjuntamente. Presentan composiciones muy diversas y que se interpretan como resultado de la variación de las condiciones fisicoquímicas del medio.

La serie clinozoisita-pistacita (serie de la epidota) es una disolución sólida que a alta temperatura que abarca el intervalo $100 \times \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Al})$ entre 0 (clinozoisita) y 33 (epidota, KITAMURA, 1975, BIRD y HELGESON, 1980, 1981, BIRD et al., 1984). A baja temperatura se ha citado la existencia de un gap entre ps_{15} y ps_{25} .

La fórmula general de la epidota es:



en la que se asume que los cationes se reparten en las tres posiciones octaédricas de tal manera que el Al ocupa las posiciones M(2) y M(3), mientras que la M(1), la más distorsionada, lo está por cantidades variables de Al y Fe^{3+} que son las que definen las variaciones en la solución sólida. A partir de este esquema general BIRD y HELGESON (1980) abordan el problema de la estabilidad de la serie clinozoisita-epidota en base a datos de tipo teórico proponiendo una relación orden-desorden basada en la temperatura de formación (ANEXO III) y que es fundamental para el cálculo de la actividad de este mineral.

Dentro de la clasificación general de las epidotas (HOLDAWAY, 1972, LIOU, 1973) se denominan clinozoisitas aquellas con $\text{ps}_{<10}$ y epidotas las que presentan $\text{ps}_{>10}$, clasificándose estas últimas en Al-epidotas ($\text{ps}_{10-22.5}$) o Fe-epidotas ($\text{ps}_{22.5-33}$).

La posición A ocupada preferentemente por Ca, puede presentar asimismo cantidades variables de Mn, Mg, Fe^{2+} y Tierras Raras. En las posiciones M(1) puede entrar algo de Ti y Mg, así como algo de Al en la posición Z, aunque nunca en proporciones superiores al 1% (FIG.41). En Almadenes se han localizado

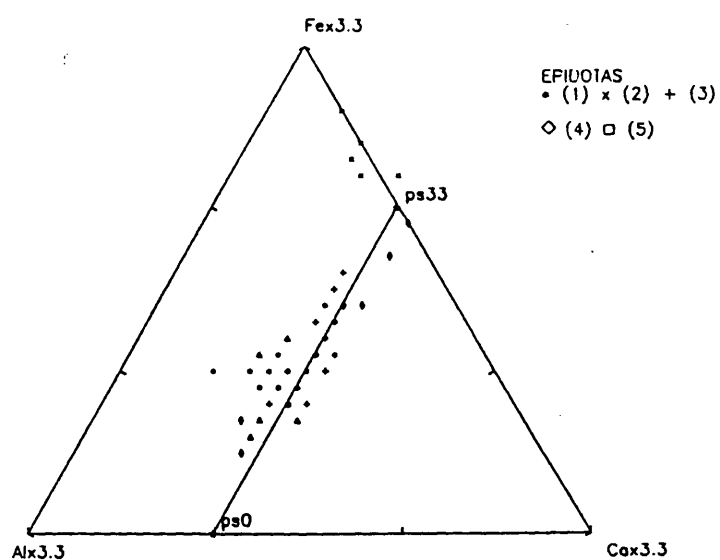
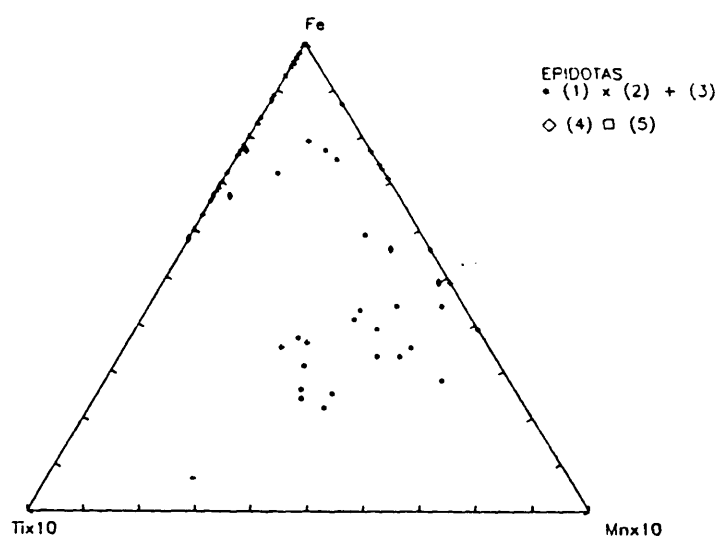


FIG.41.- a) Diagrama triangular Ca - Fe - Al de epidotas. b) Diagrama triangular Fe - Mn - Ti de epidotas. (1) Skarn epidota + clorita (2) Skarn oxidado (3) Skarn epidotítico (4) Periskarn (5) Skarn biotítico.

cantidades apreciables de Sn, Zn y Cu mediante EDAX y que localmente llegan al 5% en peso.

Las epidotas del skarn de Cerro de Almadenes presentan una marcada variación composicional, incluso dentro de una misma litología. A rasgos generales todas ellas son Al y Fe-epidotas (FIG.40 y 41). Ocupan un rango muy extenso de solución sólida (ps_{8-31}), con un máximo entre ps_{12} y ps_{19} . Aunque dentro de una misma muestra y grano puedan existir variaciones significativas, con incremento de Fe hacia el borde de los cristales, hay una tendencia general a reflejar en la composición los contenidos de Al-Fe de la roca. Así, las rocas relativamente pobres en Fe (periskarns, skarn biotítico) presentan los menores contenidos de pistacita (ps_{8-23} y ps_{9-17} respectivamente), mientras que en las ricas en Fe (ciertos skarns oxidados), se encuentran los valores más altos (ps_{29-31}). Las de las epidotitas, clorititas II y skarn anfibolítico, mayoritarias, ocupan rangos intermedios (ps_{12-27}).

HOLDAWAY (1972) estudia teóricamente la formación de la epidota y demuestra que la composición de ésta en ausencia de minerales saturados en Fe (caso del skarn biotítico, periskarn y ciertas epidotitas) está condicionada por la de la roca caja y la fO_2 a temperatura definida. Dentro de esta línea, también se observa (BIRD et al., 1984) en sistemas geotérmicos actuales un aumento del contenido en pistacita al aumentar la temperatura.

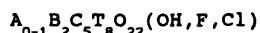
En Almadenes no se ha observado ninguna tendencia apreciable de evolución de las epidotas. Los contenidos en Ca de estas epidotas son muy constantes; solo existe una ligera sustitución por Mn, que junto con el Ti, son los elementos menores más comunes en la posición M(1). Las variaciones de estos dos elementos con respecto al Fe se muestran en la FIG.41a, en la que se observa una gran dispersión composicional. Unicamente las epidotas ligadas al skarn de epidota+clorita tienen mayores contenidos en Mn que el resto, mientras que no existen

tendencias significativas en el caso del Ti.

Estas grandes variaciones composicionales en las epidotas parecen indicar que ni la fO_2 ni la temperatura han influido sensiblemente en la composición de las epidotas; únicamente el tipo de skarn (composición del fluido) y la mineralización asociada parecen controlar su composición de alguna manera.

IV.1.8.- Los anfíboles y la ilvaíta.

La composición de los anfíboles de los skarns es muy variable (e.g. GUILBERT, 1966, ERNST, 1966), siendo su fórmula general:



donde A= Na, K

B= Na, Li, Ca, Mn, Fe^{2+} , Mg

C= Mg, Fe^{2+} , Mn, Al, Fe^{3+} , Ti

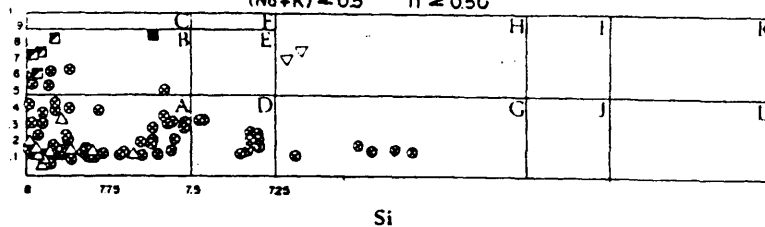
T= Si, Al

y parece existir una disolución sólida continua entre las hornblendas y la serie tremolita-actinolita (DEER et al., 1966, SPEAR, 1981, van der MARCKE, 1983). La proporción de Fe^{3+} que aparece es muy pequeña y su cálculo se detalla en el ANEXO III (SHIMAZAKI, 1982).

Los anfíboles de Almadenes presentan en su mayor parte las posiciones T y M(4) casi totalmente saturadas por Si y Ca respectivamente. La FIG.42 representa su proyección en el diagrama de LEAKE (1978); muchos de ellos (>85%) se sitúan dentro del campo de los anfíboles cálcicos pobres en Al^{IV} de composición fundamentalmente actinolítica y ferroactinolítica y en menor grado tremolítica. Únicamente existen algunas excepciones con composición de hornblenda ferroactinolítica en el exoskarn y de hornblendas en el caso de los periskarns. Los anfíboles del skarn biotítico presentan los menores contenidos en Fe y los ligados al skarn ilvaítico los máximos, lo que indica que la relación Fe/Mg de los anfíboles está controlada de alguna manera por la composición del fluido. Los anfíboles más tardíos, que aparecen sustituyendo a los granates y en venas

Mg/Mg + Fe

$(Ca + Na)_0 \geq 1.34$ $Na_0 \leq 0.67$
 $(Na + K) \leq 0.5$ $Ti \leq 0.50$



⊗ (1) ⊠ (2) △ (3)
 ▽ (4) ■ (5) ● (6)
 ⊠ (7)

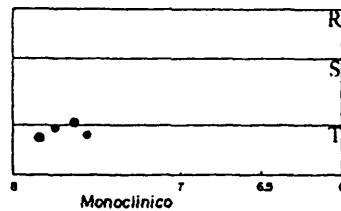
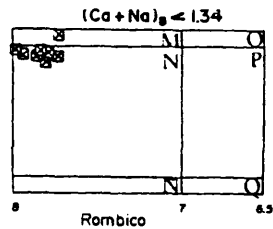


FIG. 42.- Clasificación de anfíboles (LEAKE, 1978) (1) Skarn actinolítico (2) Skarn biotítico (3) Skarn ilvaítico (4) Periskarn (5) Brechas polymícticas (6) Venas tardías (7) Sustitución del granate. A.- Ferroactinolita B.- Actinolita C.- Tremolita D.-Hornblenda ferroactinolítica E.- Hornblenda actinolítica F.- Hornblenda tremolítica G.- Ferrohornblenda H.- Magnesio hornblenda I.- Hornblenda tschermakítica J.- Hornblenda ferrotschermakítica K.- Tschermakita L.- Ferrotschermakita M.- Magnesioantofilita N.- Antofilita ñ.- Ferroantofilita O.- Magnesioedrita P.- Gedrita Q.- Ferrogedrita R.- MagnesioCumingtonita S.- Cumingtonita T.- Grunerita.

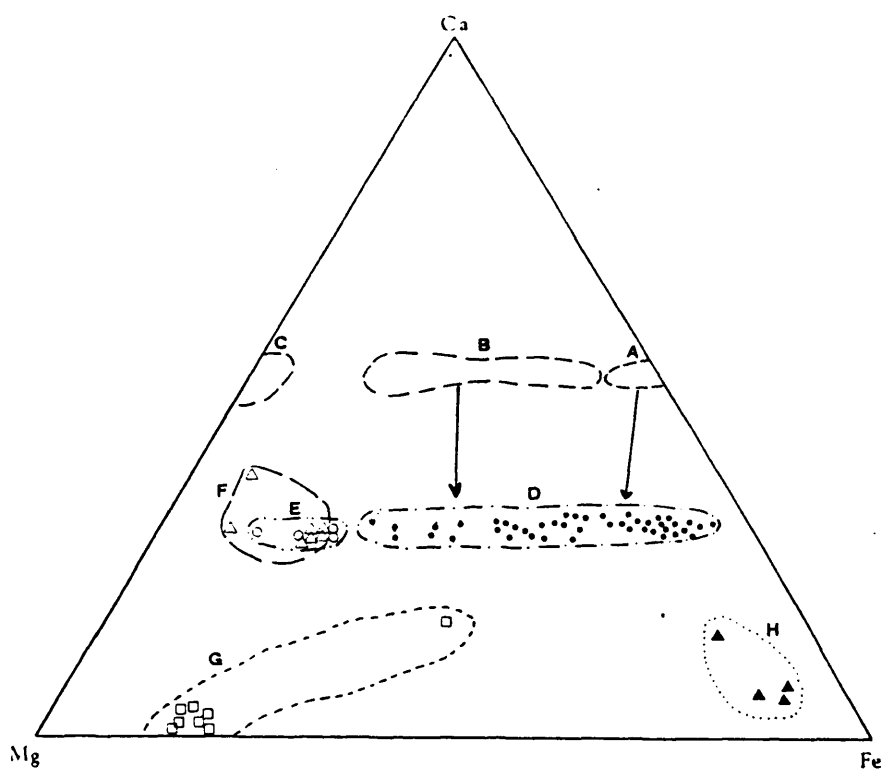


FIG. 43.- Triangulo Ca - Mg - Σ Fe de anfíboles. Clinopiroxenos (A) Incluido en andradita del skarn granatítico (B) Skarn piroxenítico (C) Skarn intermedio Anfíboles (D) Skarn actinolítico e ilvaítico (E) Skarn biotítico (F) Periskarn (G) Sustitución del granate (H) Venas tardías.

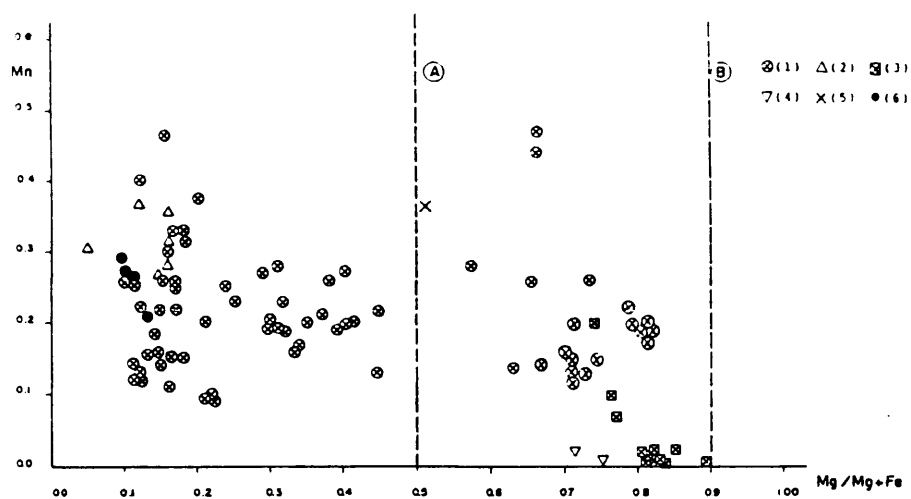


FIG.44.- Diagrama Mn - Mg/Mg+Fe de anfíboles. (1) Skarn actinolítico e ilvaítico (2) Skarn biotítico (3) Sustitución del granate (4) Periskarn (5) Brecha polimíctica (6) Venas tardías. (A) Límite ferroactinolita - actinolita (B) Idem actinolita - tremolita.

tardías que cortan al aposkarn presentan composiciones subcálcicas y corresponden a antofilitas y gruneritas respectivamente.

Para definir los anfíboles se han establecido un conjunto de tendencias, edenítica, riebeckítica, hornblendica y pargasítica según el tipo de sustitución predominante (e.g. DEER et al., 1966). El grado de sustitución pargasítica-edenítica es mínimo (nunca superior a 0.4 en Na + K y a 0.8 en Al(IV)). Únicamente los anfíboles ligados al periskarn contienen cantidades superiores de Al(IV) y presentan cierta tendencia edenítica.

En la FIG.43 se han representado los clinoanfíboles en un diagrama similar al de los piroxenos del skarn. La proyección simultánea de ambos minerales muestra una correlación entre las relaciones Fe/Mg del piroxeno y la del clinoanfíbol que lo sustituye. Así el skarn ilvaítico presenta los contenidos mayores en Fe y un rango composicional muy limitado, mientras que el actinolítico, que sustituye a piroxenos de gran variedad composicional, presenta menores y más variados contenidos en Fe.

En el diagrama Mn/(Mn+Fe+Mg) (FIG.44) se observa una fuerte dispersión de los contenidos en Mn, sin que exista ninguna relación con los de Fe, tal como ha sido descrito en otros skarns (Costabona, GUY, 1979).

Los contenidos en F y Cl de estos anfíboles han sido medidos localmente y ambos son muy bajos (<0.2% en el caso del Cl y 0.0-1.4% en el del F). Los valores más altos de F corresponden al skarn biotítico.

IV.1.9.- Las biotitas y flogopitas.

La biotita aparece en las rocas plutónicas y gneises como mineral primario rápidamente desestabilizado por la alteración hidrotermal. La flogopita se encuentra como mineral muy

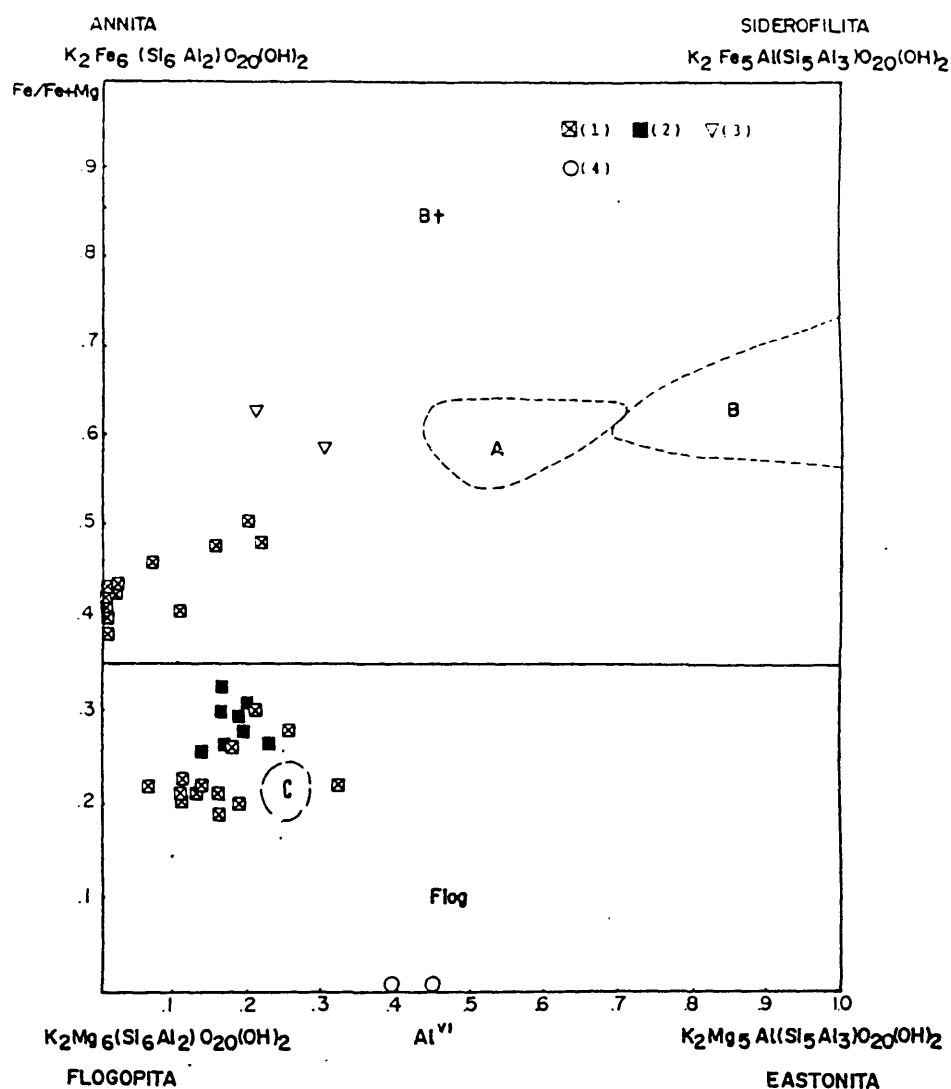
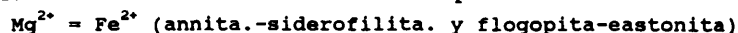


FIG.45.- Diagrama de composición de biotitas y flogopitas. (1) Biotitas y flogopitas skarn biotítico (2) Flogopita mármoles (3) Biotita verde en zonas de cizalla (4) Cherts (A) Biotitas paragneises féimicos (VILLASECA, 1983) (B) Biotitas de granitos BRANDENBOURGIER, 1984) (C) Flogopitas de flogopititas (Van der MARCKE, 1983).

corriente en los mármoles. Como minerales hidrotermales aparece la biotita en las rocas de alteración ácida, la flogopita en el periskarn y ambas en el skarn biotítico.

La biotita-flogopita forman solución sólida completa entre cuatro términos extremos (FIG.45), flogopita, annita, eastonita y siderofilita con sustituciones de tipo:



GUNOW et al. (1980) citan solución sólida completa entre los extremos flogopita, siderofilita y annita, cuya fracción molar se calcula mediante las ecuaciones que se describen en el ANEXO III.

El contenido en F y Cl es muy variable (GUNOW et al., op.ct., MUÑOZ y SWENSON, 1981) y refleja de una manera significativa el contenido en volátiles en los procesos magmáticos e hidrotermales.

En la FIG.45 se han representado las composiciones de estas micas en comparación con flogopitas asociadas a periskarns (van der MARCKE, 1983), rocas plutónicas del Sistema Central (BRANDEBOURGIER, 1983) y rocas metamórficas aflorantes en las cercanías de Segovia (VILLASECA, 1983). Así, las biotitas fruto de la alteración ácida de los gneises muestran una relación Fe/Mg similar y probablemente heredada de la roca original, mientras que el contenido de Al(IV) disminuye sensiblemente, en relación con un posible incremento de aSiO₂ de los fluidos. Las biotitas del skarn biotítico tienen relaciones Fe/Mg más bajas que las ligadas a rocas aluminicas, mientras las flogopitas de este skarn presentan relaciones algo más bajas en Fe/Mg que las flogopitas metamórficas de los mármoles, indicando que probablemente son micas metamórficas heredadas del protolito. Su composición es, asimismo, muy similar a la de otras flogopitas metasomáticas (van der MARCKE, op.ct.). Finalmente, las

flogopitas que aparecen ligadas a los chert hidrotermales tardíos, presentan texturas heredadas del mármol aunque se distinguen de las flogopitas metamórficas por un menor contenido en Fe y mayor de Al^{VI} .

IV.1.10.- Otros minerales no metalicos

La *escapolita* aparece en venas ligadas a las milonitas y ultramilonitas dentro de la Serie Verde. Su composición es cercana al término marialita con contenidos muy bajos en Cl y F.

La *esfena* se encuentra ligada a todo el desarrollo del exoskarn y, tal como es frecuente en skarns (HIGGINS y RIBBE, 1976, KWAK, 1978b, CASQUET y TORNOS, 1984), presenta una fuerte desviación de la estequiometría teórica hacia términos de tipo grothita. En estas existe una fuerte sustitución de Ti^{4+} y Ca^{2+} por $(Fe, Al)^{3+}$, sin que los pocos análisis realizados indiquen tipo alguno de tendencia. Los valores de Al^{3+} (0.11 a 0.34) son similares a los citados por KWAK (0.239, op.ct).

La *prehnita* que aparece en venas ligadas a las milonitas y ultramilonitas de la Serie Verde no presenta desviaciones significativas con respecto a la composición teórica. Presenta muy poca sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} en la posición octaédrica. Esta sustitución no parece ser debida a la temperatura (BIRD et al., 1984), sino que parece estar asociada a la composición del fluido (BIRD y HELGESON, 1981).

IV.2.- LOS MINERALES METALICOS.

Los minerales metálicos están intimamente ligados al desarrollo del aposkarn, del que localmente forman más del 50% en volumen. La asociación es relativamente monótona y está formada en un 80% por esfalerita, calcopirita y magnetita, apareciendo el resto (casiterita, scheelita, pirita, bismutina, galena, bismuto nativo, sulfosales de Bi-Cu-Pb-Ag, y en mucha menor proporción estannina, arsenopirita, pirrotina, cobaltita, bornita y tennantita) en cantidades mucho más accesorias (CUADRO

VIII); el skarn de alta temperatura aparece casi exclusivamente mineralizado con esfalerita. La distribución de los metálicos en el aposkarn es muy variable aun dentro de rocas del mismo tipo, aunque se observa una tendencia a concentrarse en tres tipos característicos:

- Skarn de epidota+clorita
- Skarn anfibolítico rico en Fe.
- Clorititas I y II

existiendo removilizaciones posteriores a favor de fracturas.

Mientras que en el skarn de epidota+clorita aparecen casi exclusivamente sulfuros y en el skarn anfibolítico sulfuros y magnetita, en las clorititas I y II se concentra la mayor parte de la mineralización de Sn-W (casiterita, scheelita y en menor grado estannina), siendo los otros metálicos más accesorios.

En la secuencia general de aparición de minerales metálicos (CUADRO VIII) se observa la evolución paragenética desde el skarn clinopiroxenítico a las clorititas I y II. Existen algunos minerales como inclusiones minúsculas (pirrotina, arsenopirita, cobaltina) que aparecen siempre blindados en calcopirita, piritita o magnetita y que parecen corresponder a fases relictas, inestables en las nuevas condiciones.

Los minerales más característicos e interesantes, sobre los que se ha realizado análisis químico son:

IV.2.1.- Esfalerita

La esfalerita es un mineral metálico de gran importancia para la interpretación de paragénesis hidrotermales ya que es muy refractario y su composición química aporta gran información sobre las variables fisicoquímicas de la mineralización (e.g. SCOTT, 1983, MOLES, 1983), sobre todo en ambientes de enfriamiento suficientemente rápido como son los skarns.

En Almadenes es el mineral metálico más abundante y que más

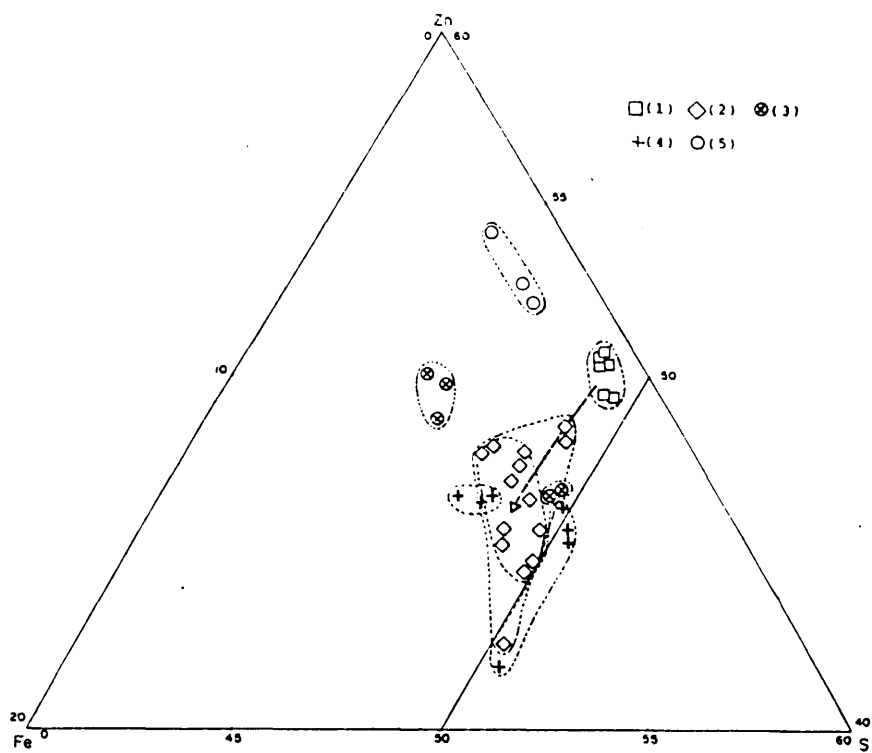


FIG.46.- Diagrama triangular S - Zn - Fe de esfaleritas. (1) Skarn clinopiroxenítico mineralizado (2) Skarn epidota + clorita (3) Skarn anfibolítico (4) Clorititas I y II (5) Rocas hidrotermales tardías.

variada distribución muestra, presentándose desde la piroxenita de alta temperatura hasta en la removilización hidrotermal tardía. Generalmente se presenta como gruesos granos alotriomorfos con abundantes inclusiones de otros minerales. En las esfaleritas se observa una tendencia general (FIG.46) al incremento del contenido en Fe con la evolución del skarn. Esta evolución queda interrumpida en las esfaleritas de la alteración hidrotermal tardía.

Los contenidos de Cd (0.22 - 1.08%) no muestran tendencias definibles, mientras que el In aparece únicamente en el skarn piroxenítico (0.-0.07%). Los contenidos en Mn son proporcionales asimismo a los de la roca encajante; en el skarn piroxenítico son los más altos (0.12 - 0.84), no existiendo tendencia visible en el aposkarn (0 - 0.14).

El contenido en Cu parece experimentar un incremento en relación directa con la cantidad de calcopirita en gotas ("copper disease", BARTON y BETHKE, 1987) diseminada en la esfalerita; desde las esfaleritas sin gotas (0 - 0.12, skarn piroxenítico) a las esfaleritas con pocas inclusiones diseminadas (0.02 - 1.01, skarn anfibolítico, cloritita II y venas tardías) y finalmente las esfaleritas con más del 10% de calcopirita (0 - 6.55, clorititas I y skarn epidotítico). En general existe una relación directa entre el contenido en Fe y Cu en la esfalerita y a su vez con la cantidad de calcopirita diseminada. Sin embargo es posible que algunos análisis reflejen minúsculas inclusiones de calcopirita dentro de la esfalerita, de tamaño inferior incluso al de resolución de la microsonda.

Las gotas de calcopirita son las inclusiones más frecuentes en la esfalerita. Se presentan con tamaños siempre inferiores a los 0.5 mm., sin orientación aparente, aunque a veces pueden mostrar cierto control cristalográfico por el mineral huésped. Estas inclusiones de calcopirita las interpretamos como debidas

a:

- La acción de disoluciones tardías ricas en Cu que reemplazan a la esfalerita rica en Fe y permiten cristalizar a la calcopirita en discontinuidades cristalinas y bordes de grano entre 200 y 400°C (BARTON y BETHKE, 1987, SUGAKI et al., 1987). Este fenómeno se ve favorecido por los esfuerzos tectónicos (De WAAL y JOHNSON, 1981).
- A la cristalización simultánea de ambos minerales y expulsión de la calcopirita a discontinuidades (planos de exfoliación y cristalográficos, fracturas, bordes de grano, HUTCHINSON y SCOTT, 1981, SCOTT, 1983) por su mayor energía de cristalización (MOLES, 1983),

desechándose un origen ligado a la exsolución de la calcopirita en la esfalerita, tal como ha sido propuesto por EDWARDS (1954), y usado con criterios geotermométricos por MARTINEZ FRIAS et al. (1984). Los datos experimentales indican que la máxima solubilidad del Cu en esfalerita no llega a superar el 1.8% molar a 650°C y 5 kb, en equilibrio con pirita, pirrotina y producto intermedio (iss). Por lo tanto, solo pueden interpretarse como productos de posible exsolución los raros granos mixtos de calcopirita - pirrotina (desestabilización de iss similar a cubanita por debajo de 350-400°C, HUTCHINSON y SCOTT, op.ct.).

IV.2.2.- Calcopirita.

La calcopirita aparece en masas alotriomorfas de grueso tamaño en todo el apokarn mineralizado, con abundantes inclusiones irregulares de sulfosales, magnetita, pirita, y cobaltita. La deformación progresiva produce una deformación dúctil muy intensa con maclado tectónico y removilización a lo largo de fracturas. Los análisis realizados no muestran contenidos significativos de elementos traza y la composición no se aleja sensiblemente de la teórica. Sin embargo, existe un mayor contenido en S y Fe en las calcopiritas ligadas al skarn de epidota+clorita frente a las de las clorititas I y II y skarn

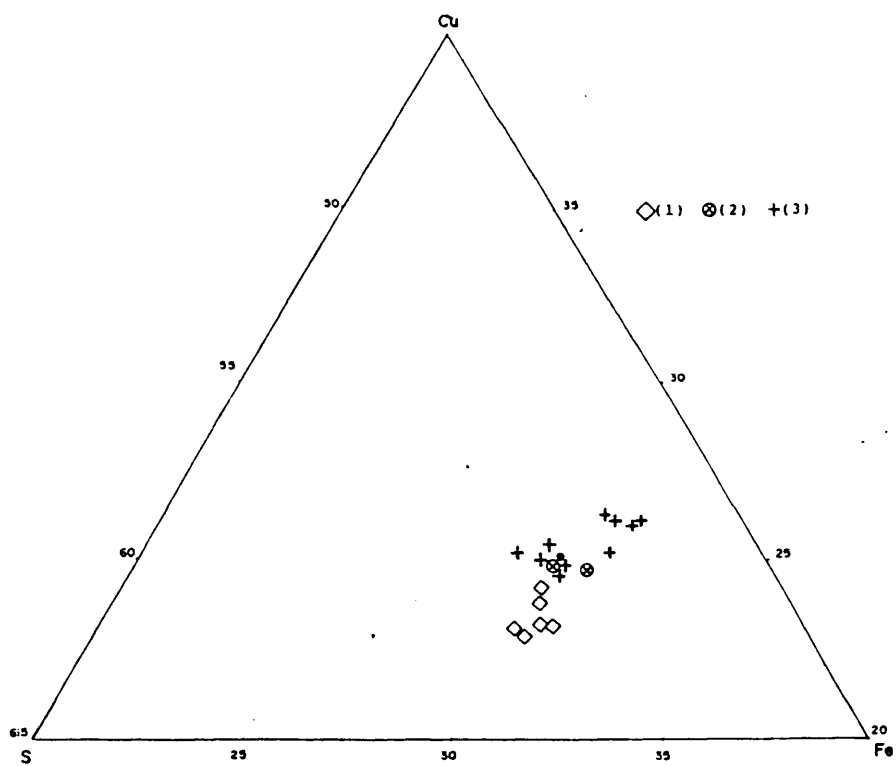


FIG.47.- Diagrama triangular de composición de calcopiritas.
 (1) Skarn epidota + clorita (2) Skarn anfibolítico (3)
 Clorititas I y II (*) Composición teórica de la calcopirita.

anfibólico (FIG.47).

IV.2.3.- Pirita y pirrotina

La pirita se presenta ligada al skarn epidotítico, asociada a la magnetita y parcialmente sustituido por ella en el anfibolítico. En las clorititas II aparece relictas y englobada por magnetita, esfalerita y calcopirita. Son cristales generalmente idiomorfos con zonado textural definido por la disposición de inclusiones (calcopirita, galena, magnetita, esfalerita...) y abundantes texturas de deformación de tipo dúctil y frágil (McCLAY y ELLIS, 1984). El análisis químico de las piritas no refleja tendencia evolutiva alguna. Son muy estequiométricas, con cantidades muy bajas y cerca del límite de detección, de Cu (0 - 0.18%), Co (0 - 0.13%), Ni (0 - 0.05%) y Mn (0 - 0.06%).

La pirrotina es accesoria como minúsculas inclusiones redondeadas dentro de la pirita (<0.1 mm.). Debido a su pequeño tamaño no ha sido posible realizar un análisis lo suficientemente preciso.

IV.2.4.- Magnetita.

La magnetita se encuentra como mineral metálico principal en el skarn anfibolítico, es más accesoria en las clorititas I y ausente en el skarn epidotítico. En esta evolución se observa una progresiva sustitución de la pirita por la magnetita y abundantes intercrecimientos calcopirita - magnetita. Aparece en gruesos granos idio a alotriomorfos, con inclusiones, localmente orientadas, de casiterita, calcopirita y esfalerita, sin que se hayan detectado exoluciones de otros óxidos (ilmenita, rutilo). La deformación se manifiesta fundamentalmente en una cataclasis y rápida recristalización. Composicionalmente son magnetitas puras con muy pocas impurezas de Mn y S. La ausencia de intercrecimientos con ilmenita y de cantidades apreciables de elementos típicos de rocas básicas, V Cr, Ni excluye la posibilidad de que sean magnetitas heredadas de rocas ígneas

básicas, tal como ocurre en los skarns de Botallack (Van der MARCKE y VERKAEREN, 1986).

IV.2.5.- Casiterita

La casiterita se encuentra principalmente como pequeños granos idio a subidiomorfos en el skarn anfibolítico y clorititas II, sin que se observe ninguna removilización ulterior en fracturas. Se encuentra ligada espacialmente con la magnetita, en la que se encuentra incluida frecuentemente; muy localmente se han observado inclusiones de bornita dentro de la casiterita. Debido a su tamaño los análisis realizados no son muy precisos, y se han detectado cantidades apreciables de Si y Al provenientes probablemente de la ganga. Presenta hasta un 6% de Fe y 0.43% Ti, poco WO_3 (0.02), Ta (0.06) y no ha sido detectado Nb.

IV.2.6.- Scheelita

La scheelita aparece como mineral muy accesorio en el skarn epidotítico, accesorio en el anfibolítico y frecuente en las clorititas I y II y rocas hidrotermales tardías, mostrando generalmente una tendencia muy independiente del resto de los minerales metálicos. Aparece en granos muy heterométricos (10 μ a 1 cm.), por lo general más gruesos, dispersos y corroidos en los tipos de mayor temperatura que en los de baja temperatura, donde el tamaño de grano es más fino, fenómeno observado en otros muchos lugares (EINAUDI et al., 1981, KWAK, 1983). Presentando una fuerte removilización con la tectónica, hasta el punto que gran parte de la scheelita aparece como rellenos masivos a lo largo de fracturas tardías en todo el aposkarn.

Aunque se poseen muy pocos datos analíticos sobre el contenido en Mo de la scheelita estos, junto con la fluorescencia blanco azulada a la luz UV indican que ésta se encuentra muy empobrecida en Mo (<1%), con respecto al máximo teórico (34% Mo, HSU y GALLI, 1973). Esta composición es típica de los skarn reductores (NEWBERRY, 1983).

IV.2.7.- Sulfosales del sistema Bi-Pb-Ag-Cu, galena, bismutina y bismuto.

Las sulfosales que aparecen en Otero tienen unas características ópticas muy similares (CUADRO XI), por lo que muchas veces solo son discriminables mediante microsonda. La bismutina, galena y bismuto, aunque no son sulfosales, se han englobado junto a estas por presentarse paragenéticas con ellas y tener características parecidas.

Estos minerales aparecen casi exclusivamente como pequeñas inclusiones alotriomorfas dentro de la calcopirita o diseminadas en el skarn anfibolítico y clorititas II. Las sulfosales son típicas de los skarns y han sido citadas en varios de ellos (galenobismutina, cosalita, wyttichenita, GUITARD y LAFFITE, 1966, LOPEZ RUIZ et al., 1967, CRAIG, 1967). La existencia de una solución sólida completa a alta temperatura entre Cu-Ag (SKINNER, 1966) e incompleta entre Pb-Ag-Bi (HODA y CHANG, op.ct), la gran cantidad de minerales y los abundantes cambios de fase hacen que por el momento sea un grupo poco entendido (e.g. CRAIG, 1967, CRAIG y BARTON, 1973, HODA y CHANG, 1975, BARTON y SKINNER, 1979), aunque muy interesante, ya que el conjunto de las sulfosales presenta gran potencial como indicador de las condiciones de formación.

Todas ellas pertenecen al conjunto de las sulfosales de Pb-Cu-Bi-(Ag), del que se conocen alrededor de treinta minerales (CRAIG y BARTON, 1973, HODA y CHANG, 1975). Las sulfosales detectadas se pueden agrupar en los tres subsistemas Bi-Cu-Ag, Bi-Pb-Cu y Bi-Pb-Ag (FIG.48a, b y c). Debido al pequeño tamaño y escasez, no ha sido posible su perfecta caracterización mediante difracción de RX, e incluso mediante microsonda, por lo que en ocasiones el análisis se ha realizado mediante dispersión de energía y es únicamente aproximativo. Las principales características químicas de estos minerales son:

* *Bismutina*: La característica más notable es la presencia de

	COLOR	PLEOCROISMO	ANISOTROPIA	CAR. QUIMICAS	OTRAS CARACT.
• BISMUTINA	Blanco	Blanco intenso a gris	Blanco rosa a azul	Fe<2% Ag<0.6% Se<1.4% Sb<0.4% Pb=As=0	Monocristalino Macías en pelina Ref. muy similar cpy
• GALENA	Blanco	Isotropo	Isotropo	Ag=2-3% Cu=5-1.5% Se=8-1% Bi=2-4%	
• WYTTICHENITA	Blanco tinte gris violáceo	Muy débil en grises	Pardo gris a gris	Ag<12% Se<7% Pb=As=0 Trazas Zn, Sb	Siempre incl. en cpy Agregados policrist. maciados Menos ref. que cpy
• COSALITA	Blanca (- que bm) (+ que wytt)	No observado	Gris azul a blanco crema	EDAX	Gruesos xx MDV 170-179 Ref 44.5-45%
• LILIANITA	Blanco Similar a cos verdes (+ verde ?)	Muy débil tonos verdes	Poco intensa Gris a azul.	EDAX	Agregados policrist MDV 114-122 Ref 41-41.5
• GALENOBISMUTINA	Blanco crema	Muy débil tonos pardos	Poco intensa crema a gris	EDAX	Cristales gruesos Ref. similar a cpy Dur<cpy
• JALPAITA	Gris	No observado		Fe<1% Ag=26-43% Cu=22-35%	Muy blanda
• SULFOSAL X	Gris	Muy débil tonos grises	Poco caract. parda gris	Cu2012PbS4? Trazas Sb, Se Ag=1-2% Fe=2-3%	Intermedio alikinita emplectita Menos ref. que cpy Monocristalino, zonado
• SULFOSAL Y	Gris	7	7	Ag<8% Se=1%	Simplectita con wyttichenita Comp. intermedia entre wytt. y emplectita
• SULFOSAL Z	Blanco	No observado	Blanco azul a marrón		Policristalino

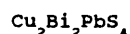
CUADRO XI.- Características ópticas y mineralógicas de las sulfosales de Bi-Cu-Pb-Ag y minerales afines (galena ybismutina) localizados en el skarn de Almadenes.

mayor cantidad de Pb y Cu en solución sólida en las ligadas a las clorititas II que las asociadas al skarn anfibolítico (FIG.48). El contenido en Ag y Sb de ambas es muy bajo (<0.6% y <0.35%), mientras que el Se y Fe es relativamente alto (<1.36% y <2%, respectivamente).

- * **Galena:** Presenta contenidos de Ag y Bi que no superan el 2-3%. Presenta trazas de Se (0.8-1%) y Cu (0.5-1.5%)
- * **Wyttichenita:** Es la sulfosal más abundante en Almadenes. Muestra gran sustitución del S por Se (hasta el 7%) y cantidades apreciables de Ag, que sustituye preferentemente al Bi en las clorititas II (12%) frente al skarn anfibolítico (5%). La relación Cu/Bi se adapta a la teórica, mientras que el Sb y Pb son elementos traza. Esto contradice en parte los datos experimentales de SUGAKI et al. (1981) que no encuentran rango apreciable de solución sólida en la wyttichenita excepto cuando está en equilibrio con calcopirita (hasta el 1% en este caso).
- * **Cosalita:** Se ha observado un mineral con características mineralógicas y físicas (MDV=170-179, Ref=44.5-45%) similares a las de cosalita. La composición ha sido confirmada mediante EDAX.
- * **Lillianitas:** Con un amplio espectro de solución sólida, las lillianitas son términos intermedios de la solución Bi-Pb con sustitución variable de Pb por Bi y Ag (PATTRICK, 1984). Se han reconocido dos granos que composicional y petrográficamente (MDV=114-122, Ref.=41-41.5%) son similares a este conjunto, aunque parte del Bi y Ag son sustituidos por Cu. Visto que esta sustitución no ha sido citada en la bibliografía, se asume para estos granos la composición de lillianita con solución sólida extensible al Cu.
- * **Galenobismutina:** Aparece como minúsculos granos identificados mediante EDAX y cuyas características ópticas coinciden con las descritas por LOPEZ RUIZ et al. (1967).
- * **Estromeyerita-jalpaita:** Dentro de este grupo poco conocido de sulfosales de Ag-Cu se han incluido pocos y pequeños granos de composición muy irregular, con contenidos de Ag (26-43%) y Cu

(22-35%) muy variables. Los contenidos de Pb y Bi son casi nulos. La amplia solución sólida existente en estos minerales (SKINNER, 1966, RAHMDOR, 1984) no permite definir que mineral del conjunto es. Aunque son minerales típicamente supergénicos, las relaciones paragenéticas apuntan en este caso hacia un origen hipogénico.

- * *Sulfosal X*: Corresponde a un mineral detectado en diversas muestras del skarn anfibolítico y cuya composición se corresponde con términos intermedios entre la aikinita y emplectita, con una fórmula similar a:



en la que el Cu está sustituido parcialmente por Fe (2.5-3%) y Ag (1-2%) y el S por trazas de Sb y Se. No se han encontrado citas de una sulfosal de composición equivalentes.

- * *Sulfosal Y*: Asimismo dentro del skarn anfibolítico se han reconocido un conjunto de granos de composición intermedia entre la emplectita-matildita y wyttichenita, con variedad composicional y contenidos en Ag de hasta el 8%.

Se ha localizado en la muestra (P-4402, skarn anfibolítico) un intercrecimiento simplectítico entre dos sulfosales, que parecen corresponder a wyttichenita y sulfosal Y. No se conocen citas en la bibliografía (EDWARDS, 1954, RAHMDOR, 1984) de intercrecimientos simplectíticos entre sulfosales.

IV.2.8.- Otros minerales metálicos analizados.

La bornita aparece como pequeños granos diseminados en la cloritita I y II y con una composición similar a la teórica. Únicamente presentan mínimas cantidades accesorias de Ag (hasta 0.26%), Se (0.08%) y Pb. Aunque se ha considerado la bornita como mineral de origen típicamente supergénico, su asociación directa con minerales hipogénicos, su inclusión en éstos (localmente aparece incluida en casiterita) y ausencia de minerales descendentes, nos lleva a considerarla en este caso como de origen primario. Localmente (clorititas I) presenta

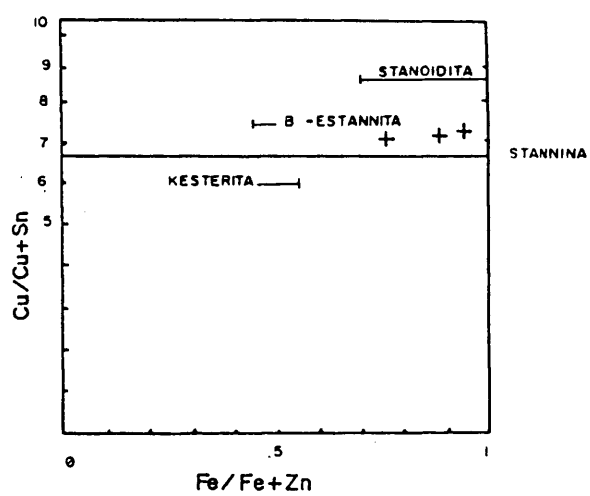


FIG.49.- Composición de estanninas de clorititas I.

abundantes intercrecimientos o exsoluciones de tipo Windmansttaten de calcopirita (tipo W de DURAZZO y TAYLOR, 1982) que tambien apuntan hacia un origen hidrotermal.

La estannina aparece como minúsculos granos diseminados en el skarn anfibólico y clorititas II o como intercrecimientos con esfalerita en la cloritita I. Muestra una solución sólida completa a alta temperatura con calcopirita y esfalerita (MOH, 1974, 1975), lo que le permite desarrollar estructuras complejas de exsolución a baja temperatura, útiles en algunos casos como geotermómetros. Las estanninas analizadas presentan altas proporciones de Zn (21-26% kesterita, FIG.49) y no se han observado cantidades apreciables de Ag.

Otros minerales no analizados por su pequeño tamaño o ser muy accesorios son la tenantita y la arsenopirita.

V.- CARACTERIZACION GEOQUIMICA DE LA ALTERACION HIDROTHERMAL

Se ha realizado un total de 72 análisis químicos de elementos mayores y menores de las rocas inalteradas y de las resultantes del proceso hidrotermal para establecer el comportamiento geoquímico de las diversas litologías durante el proceso metasomático. La secuencia geoquímica, al igual que la mineralógica y la petrográfica, se describe separando por un lado las rocas ígneas (granitos y diques) y por otro los mármoles y los skarns; la evolución hidrotermal de ambos grupos converge finalmente en las clorititas, que se forman en el contacto granito-Serie Verde. El estudio de elementos menores se ha limitado casi exclusivamente al de los cinco elementos metálicos fundamentales en Almadenes: Cu, Zn, Pb, W y Sn. El muestreo realizado ha sido limitado; esto, unido a la gran heterogeneidad de las muestras y a la superposición de facies metasomáticas a pequeña escala hace que los resultados obtenidos de la geoquímica no sean definitivos y los contenidos en elementos metálicos no pueden considerarse en ningún caso como leyes generalizables al resto del yacimiento.

Para el estudio del intercambio de materia (mass balance) durante la alteración hidrotermal, es necesario establecer inicialmente un sistema de referencia. Así, la transformación a volumen constante (método de la celdilla de BARTH) está justificada en casos donde existen pruebas evidentes de transformaciones isovolumétricas (GUY, 1979, CASQUET, 1980, Van der MARCKE, 1983). Sin embargo, este hecho es cuestionable en la mayor parte de las bandas de deformación, donde existen probablemente importantes cambios de volumen, debidos a la trituración y disolución bajo presión, así como a la propia actividad hidrotermal.

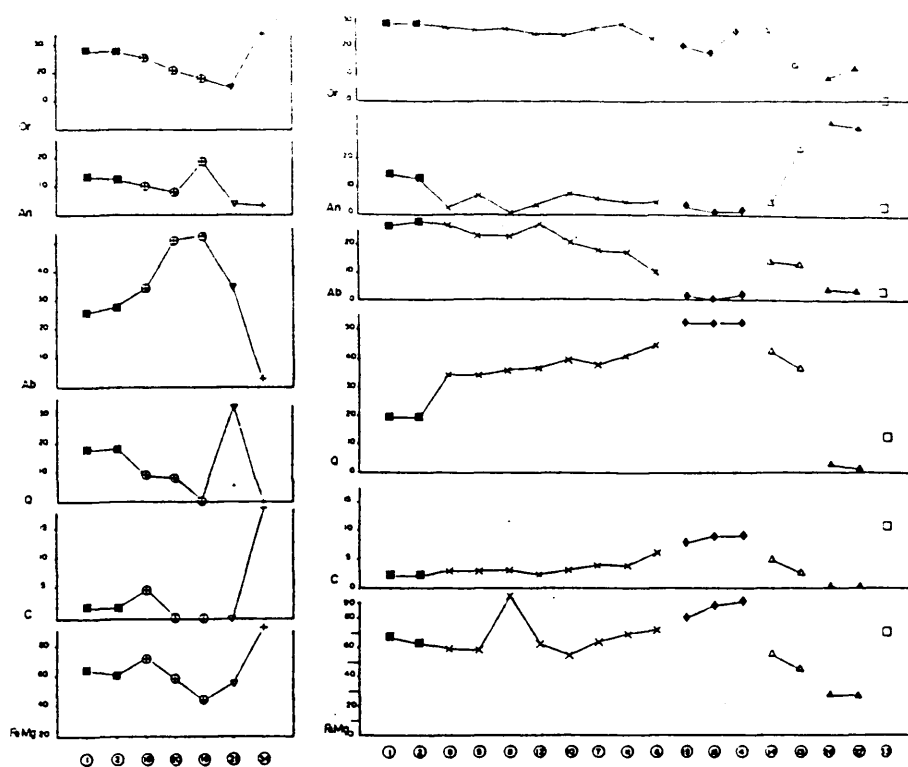


FIG. 50.- Evolución normativa durante el proceso de epidensitización (A) y deformación (B) de las rocas graníticas. (1) y (2) adamellititas (19), (20) y (18) episilenitas, (21) episilenita silicificada, (34) cloritita III, (9), (5), (8), (12), (10), (7), (11), (6) alteración ácida sobre granitos, (15), (16), (4) granito silicificado, (4), (14) brechas hidráulicas, (26), (27) ultramilonitas, (33) cloritita I.

MUESTRA	AP	Ilm	Or	Ab	An	C	Mc	Di	Hd	Hy-Mg	Hy-Fe	Wo	Fe	Q
(1) ADAMELLITA (136b)	0.04	1.12	28.26	26.31	13.92	2.17	1.18			2.32	3.83			20.04
(2) ADAMELLITA (136a)	0.04	1.04	28.26	27.49	12.53	1.97	1.11			2.56	3.61			20.52
(3) ADAMELLITA (OS-138)	0.02	0.59	28.08	24.79	8.87	1.88	0.79			1.64	2.73			30.03
(4) CATACLASITA CLORIT. (OS-99)	0.02	0.42	15.84	2.20	0.68	9.22	2.52			1.20	10.01			55.37
(5) PROTOCATACLASITA (OS-121)	0.02	0.49	25.78	22.93	6.49	3.12	0.64			1.82	2.23			34.96
(6) CATACLASITA (OS-114)	0.02	0.51	22.88	9.47	4.85	6.59	1.15			1.89	4.48			46.29
(7) INFRACATACLASITA (OS-58)	0.02	0.46	26.72	17.51	5.66	4.18	0.77			1.87	3.03			38.65
(8) PROTOCATACLASITA (OP-164)	0.02	0.49	26.37	22.42	6.05	3.20	0.73			0.15	2.57			36.41
(9) EPISENITA PROTOCAT. (OS-126)	0.02	0.32	26.84	26.99	3.07	2.93	0.48			1.32	1.73			34.92
(10) CATACLASITA (OS-57b)	0.02	0.42	23.71	19.80	7.54	3.11	0.50			1.57	1.71			40.62
(11) INFRACATACLASITA (OP-180)	0.02	0.38	28.20	16.92	4.71	3.83	0.66			1.20	2.40			41.31
(12) EPISENITA PROTOCAT. (OS-112)	0.02	0.28	24.65	26.90	3.71	2.68	0.53			1.37	2.03			37.06
(13) BRECHA HIDRAULICA (OS-20)	0.02	0.91	13.07	13.62	22.32	2.68	0.85			4.08	2.82			37.99
(14) BRECHA HIDRAULICA (OS-115)	0.02	0.44	25.95	14.47	4.31	4.97	0.57			1.84	2.00			43.97
(15) GR. SILICIFICADO (OS-112)	0.02	0.42	20.63	1.69	2.62	7.99	1.64			1.87	6.68			54.02
(16) GR. SILICIFICADO (OS-113)	0.02	0.38	17.80	0.68	1.68	8.73	2.41			1.39	9.56			54.88
(17) EPISENITA (OS-59)	0.02	0.55	15.49	53.80	18.79	0.29	2.42	1.43		2.12	5.49	2.89		11.27
(18) EPISENITA (OP-161)	0.02	0.68	26.49	34.26	10.62	5.31	1.46			2.12	5.49			11.24
(19) EPISENITA (OS-85)	0.02	0.51	21.88	51.43	8.23	0.49	1.90	2.12		1.05	1.24			9.83
(20) EPISENITA SILIC. (OS-111)	0.02	0.32	21.28	34.85	3.46	2.00	0.36			10.53	22.75			34.52
(21) DIQUE HIDROTER. (OS-51)	0.02	2.07	10.76	3.98	1.63	12.65	5.98			3.88	11.89			23.87
(22) DIQUE HIDROTER. (OP-163)	0.02	0.70	27.61	3.21	13.99	13.59	2.99			9.49	10.29			17.06
(23) DIQUE HIDROTER. (OS-116)	0.02	1.67	6.03	17.93	13.69	7.21	2.65			4.26	3.72			20.14
(24) DIQUE HIDROTER. (OS-116)	0.02	0.87	6.98	50.67	10.90	1.80	1.07			4.26	3.72			15.60
(25) DIQUE ALBITIZADO (OS-120)	0.02	1.12	8.51	4.65	33.50	1.65	29.76	8.50		4.26	1.19			4.33
(26) ULTRAMILONITA (OS-101)	0.02	1.16	11.94	3.38	31.26	1.76	28.84	8.10		6.50	2.09			3.16
(27) ULTRAMILONITA (OS-135)	0.02	1.20	10.29	0.25	3.76	11.31	7.28			12.90	23.07			17.68
(28) CLORITITA I (OS-134)	0.02	0.57	35.95	1.18	3.26	19.53	6.31			1.71	21.76			28.24
(29) CLORITITA III (OS-113)	0.04	0.60	23.35	32.28	6.74	2.86	0.69			1.78	2.34			30.56
(30) GRANITO PORF. NAVALCUBILLA (C-8)	0.02	0.12	25.23	35.94	1.51	1.37	0.34			2.01	1.31			43.12
(31) APLITA NAVALCUBILLA (C-17)	0.02	0.45	27.23	8.26	5.31	5.52	0.64			2.71	2.23			11.02
(32) GRANITO PORF. HIDR. NAVALC. (C-11)	0.02	0.79	35.51	30.04	5.31	2.90	1.91			1.31	7.19			8.49
(33) GREISEN NAVALCUBILLA (C-15)	0.02	0.89	46.69	30.78	2.00	2.16	1.04			0.38	3.52			40.21
(34) EPISENITA BERROCAL (BE-10)	0.02	0.56	26.00	0.14	0.26	7.49	4.00			1.53	16.22			36.04
(35) EPISENITA BERROCAL (BE-12)	0.02	0.30	25.84	27.49	3.47	2.49	0.62			0.82	2.59			40.70
(36) CLORITITA BERROCAL (CD-17)	0.02	0.15	26.07	24.45	2.43	3.43	0.30			0.95	1.14			
(37) GRANITO CARRO DIABLO (CD-16)	0.02	0.15	26.07	24.45	2.43	3.43	0.30			0.95	1.14			

CUADRO XII.- Composición normativa de las rocas ígneas y otras rocas aluminicas alteradas hidrotermalmente de Almadenes, granito de Navalcubilla, episenita del Berrocal y granitos del Carro del Diablo. El Fe^{3+} se ha asumido igual a $0.2 Fe^{2+}$. Los números de la izda. corresponden al número de muestra en el ANEXO I

V.1.- GEOQUIMICA DE LA ALTERACION HIDROTHERMAL SOBRE LAS ROCAS ALUMINICAS.

Los datos experimentales (BEANE y TITLEY, 1981), geoquímicos y petrográficos (LEROY, 1984, CATHELINEAU, 1985) demuestran que durante la alteración hidrotermal de materiales graníticos, el Al se comporta generalmente como un elemento inerte, al igual que el Ti (GOLDING y WILSON, 1983, Van der MARCKE, 1983). Esta premisa ha sido utilizada tradicionalmente para el cálculo de balances geoquímicos en rocas silicoaluminicas, ya que en condiciones de variación de volumen, estos elementos inertes sirven para definir, junto con la composición y la densidad de las rocas original y final, el conjunto de ecuaciones de balance de masas (GRESSENS, 1967). Sin embargo, en áreas externas a la mineralización de Almadenes se observa que la episienitización se produce a volumen constante, fenómeno incompatible en el caso de Almadenes, con la premisa de que el Al y el Ti son inertes y la intensa deformación existente. Sin embargo, y a falta de otros datos, se asume con limitaciones el papel inerte del Al durante el proceso. Toda esta problemática es actualmente el tema de una tesis doctoral en curso (J.M. Caballero).

V.1.1.- La episienitización ligada a la etapa I

Geoquímicamente este proceso se caracteriza por un descenso gradual del cuarzo normativo hasta casi su total desaparición (anal.17, ANEXO I, FIG.50, CUADRO XII), acompañado de un incremento del componente albitico a costa de un lavado del K y del Ca (ortosa y anortita) del granito y un ligero descenso de los ferromagnesianos (disolución de biotita). El contenido anormalmente alto de CaO, que se traduce en la aparición en la norma de diopsido-hedembergita y wollastonita y en el valor extremadamente bajo del corindón normativo de alguna episienita, es debido a la existencia de epidotas, anfíboles o carbonatos en fisuras o vacuolas, bien ligados a la formación de un periskarn, bien debidos a una alta actividad del Ca^{2+} en los fluidos tardíos ligados al proceso de episienitización.

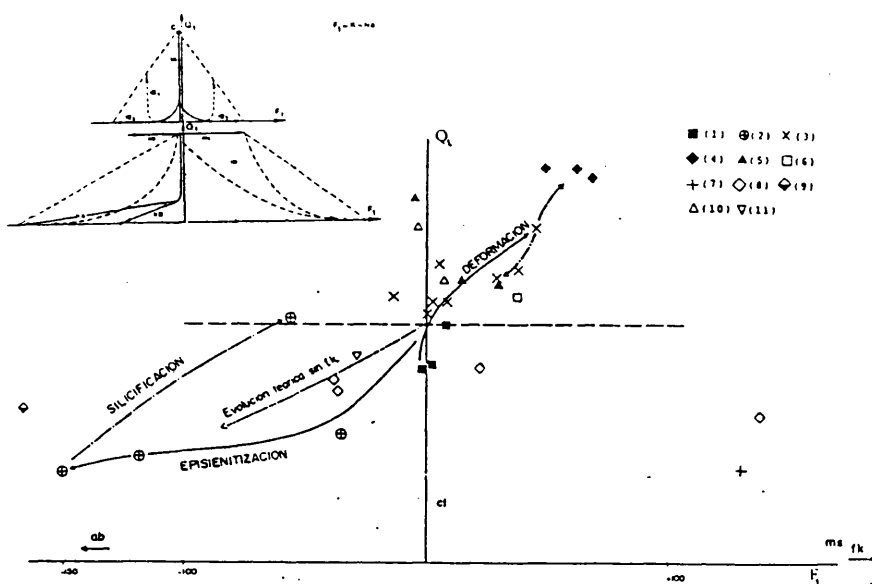


FIG.51.- Diagrama Q₁ - F₁ con la evolución de la alteración hidrotermal sobre rocas ígneas (A) Proceso de episienitización (B) Alteración hidrotermal ligada a la etapa II. (1) Adamellitita (2) Episienita (3) Alteración ácida sobre granitos (4) Ultramilonita (5) Granito silicificado (6) Cloritita I (7) Cloritita III (8) Dique cloritizado (9) Dique albitizado (10) Brecha hidráulica (11) Periskarn. En la esquina superior dcha. se han representado las distintas tendencias de episienitización según CATHELINÉAU (1986): (I) Lavado del cuarzo con relleno tardío de cuarzo (A), albita (B₁) o feldespato K (B₂). (II) (A) Albitización (B) Albita+clorita. (III) Microclinización.

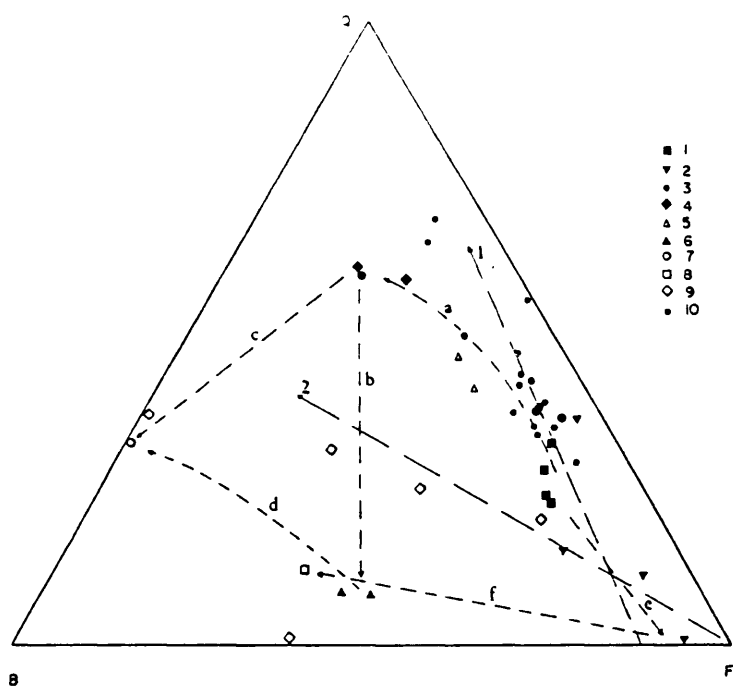


FIG.52.- Diagrama Q₃ B₃ F₃ de LA ROCHE (1980) mostrando las tendencias de episienitización (e), deformación (a y b) y cloritización tardía (c, d y f). El eje (1) representa la disolución progresiva del cuarzo (episienitas feldespáticas) y el (2) la moscovitización de los feldespatos (episienitas micáceas) según LEROY (1984). (1) Adamellitita (2) Episienita (3) Alteración ácida sobre granitos (4) Granito silicificado (5) Brecha hidráulica (6) Ultramilonita (7) Cloritita I (8) Cloritita III (9) Diques diabásicos hidrotermalizados (10) Zona de cizalla cercana y contemporánea (APARICIO y BELLIDO, 1977).

Las FIG.51 a 53 muestran tres tipos de diagramas geoquímicos, en gran parte complementarios y útiles para la representación de fenómenos hidrotermales en granitos. La proyección de los análisis en el diagrama ($Q_1 = \text{Si}/3 - (\text{K} + \text{Na})$, $F_1 = \text{K} - \text{Na}$) de LA ROCHE (1980), algo modificado por CATHELINEAU (1985) para la clasificación tipológica de las episienitas (FIG.51), muestra una tendencia similar a las del tipo II de este último autor, con metasomatismo mayoritariamente sódico (albititas predominantes), con precipitación de albita asociada con la desilicificación. En la FIG.52 se han representado los análisis de las rocas ígneas alteradas de Almadenes en el diagrama $Q_3B_3F_3$ de LA ROCHE (en LEROY, 1984). En el caso de las episienitas se observa una evolución muy similar a la citada por LEROY (op.ct.) para las episienitas uraníferas de Bernardan (Francia) (vectores e y l, respectivamente); la alteración tardía de estas episienitas (clorititas III, vector f) es sensiblemente distinta a la definida por este autor (vector 2), ya que en el caso de las episienitas de Bernardan la alteración tardía es mayoritariamente a sericitas. Finalmente, la evolución que muestra la episienitización en el diagrama $(\text{Al}/3 - \text{K}) - (\text{Al}/3 - \text{Na})$ (FIG.53) indica que el metasomatismo sódico ligado a la formación de albita es sincrónico con la disolución de ortosa y cuarzo, a los cuales reemplaza.

La silicificación tardía de las episienitas (anal.21) no modifica las cantidades relativas de Al-Na-K (FIG.53), pero sí produce un fuerte descenso relativo de todos ellos frente al cuarzo. La proporción de máficos no experimenta tampoco variación, al sustituir el cuarzo exclusivamente a los feldespatos.

El balance geoquímico a Al constante durante la episienitización de los granitos confirma lo descrito previamente: una pérdida rápida de SiO_2 y en menor grado en Fe_2O_3 , MgO y K_2O , en condiciones de una fuerte reducción de volumen (15%) (FIG.54 y CUADRO XIII) . Esto puede ser debido

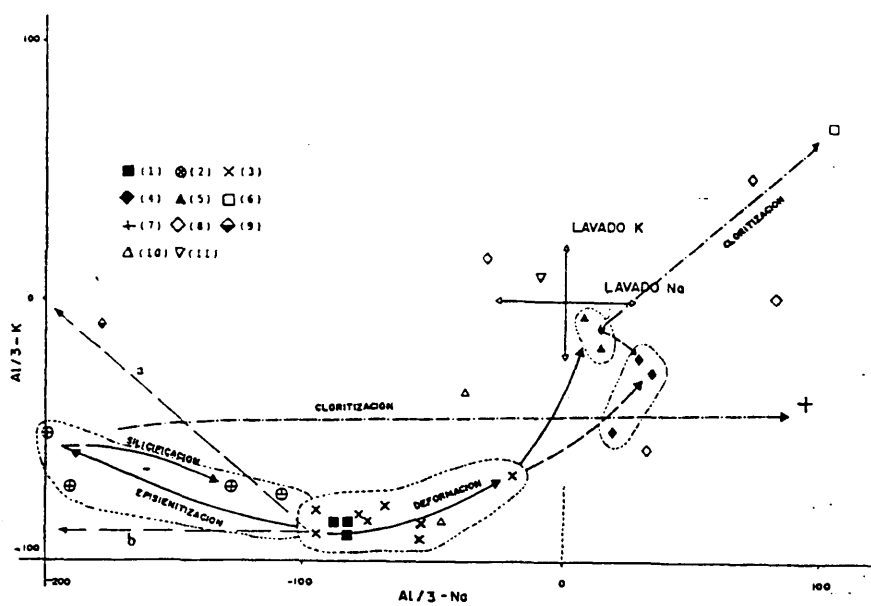
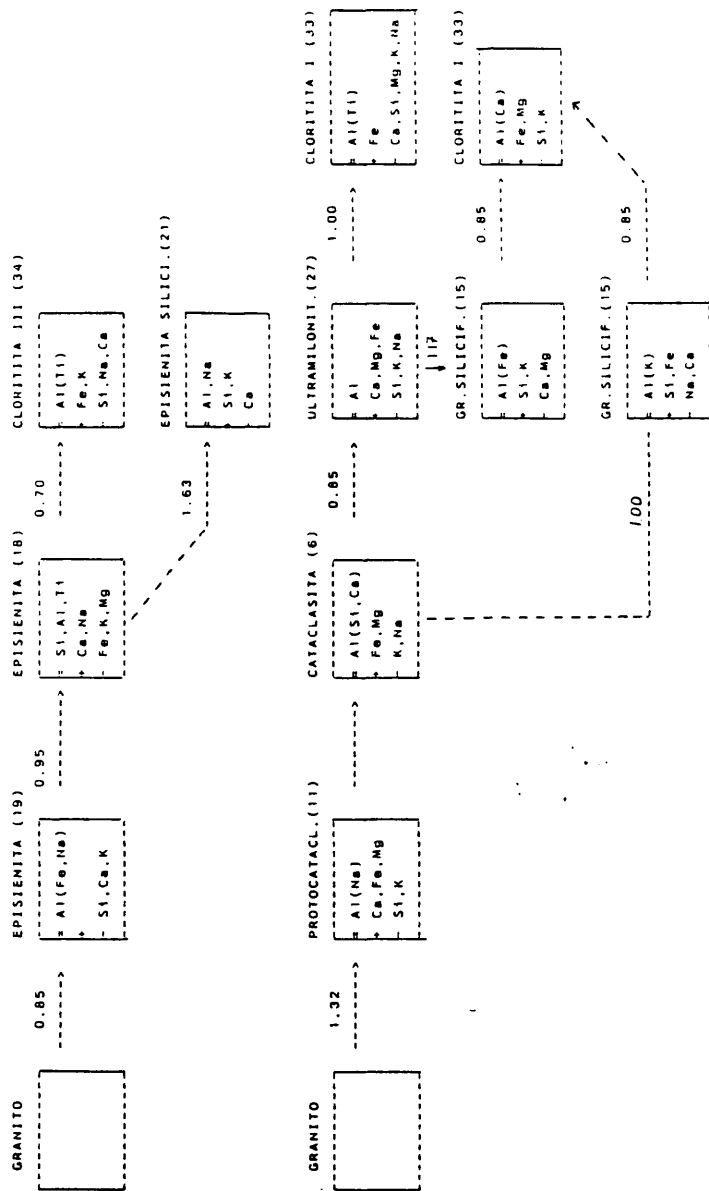


FIG. 53.- Diagrama $(Al-Na/3)-(Al-K/3)$. (1) Adamellitita (2) Episienita (3) Alteración ácida sobre granitos (4) Ultramilonita (5) Granito silicificado (6) Cloritita I (7) Cloritita III (8) Dique cloritizado (9) Dique albitizado (10) Brecha hidráulica (11) Periskarn. (a) es la tendencia de episientización con sustitución mayoritaria de ortosa por albita y (b) la de sustitución de cuarzo por albita, suponiendo en ambas aluminio constante.



CUADRO XIII.- Evolución de la alteración hidrotermal sobre las rocas graníticas en base a los componentes móviles e inertes. La línea superior corresponde a los elementos inmóviles, la intermedia a los añadidos a la roca y la inferior a los lavados de ésta. El número entre rocas corresponde al factor de volumen y el situado entre paréntesis el de análisis en el ANEXO I.

bien a la reducción de volumen producida al triturar las episienitas para calcular su densidad, ya que son rocas porosas, bien a la reducción de volumen producida en las episienitas por efecto de la deformación existente en Almadenes y que no se manifiesta en otros lugares. En los estadios iniciales del proceso de episienitización el K_2O y Fe_2O_3 permanecen como elementos inertes (etapa de desilicificación), mientras son estables la microclina y la biotita cloritizada. En el siguiente paso evolutivo, tras pasar la sílice a ser perfectamente móvil (roca virtualmente sin cuarzo modal), ambos elementos pasan a su vez a ser móviles, y el feldespato potásico (y la clorita?) es sustituido por albita. La silicificación tardía de la episienita conlleva un incremento volumétrico (relleno de poros) junto a un aporte de K_2O (microclinización tardía).

Estas tendencias de evolución geoquímica de episienitas son similares a las descritas en los trabajos de PASCAL (1979), LEROY (1984), CATHELINEAU (1986) y POTY et al. (1986).

V.1.2.- Alteración hidrotermal ligada a la etapa II.

La alteración hidrotermal ácida se desarrolla bien sobre granitos inalterados o sobre las episienitas de la etapa anterior. Las características geoquímicas de las segundas quedan rápidamente obliteradas por la deformación y ambos tipos adoptan una misma tendencia. Así, de los granitos tectonizados analizados, únicamente dos, (anal.9 y 12, ANEXO I), de carácter infra y protocataclásico respectivamente, muestran un contenido en Na superior al de los granitos inalterados (FIG.53), sugiriendo que son episienitas afectadas por la etapa II.

Geoquímicamente esta deformación II conlleva una evolución hidrotermal inversa a la de la episienitización, con pérdida rápida y continua de feldespatos e incremento de máficos (cloritas). Las rocas muestran una gradual e intensa silicificación que aparece reflejada ya en los tipos menos

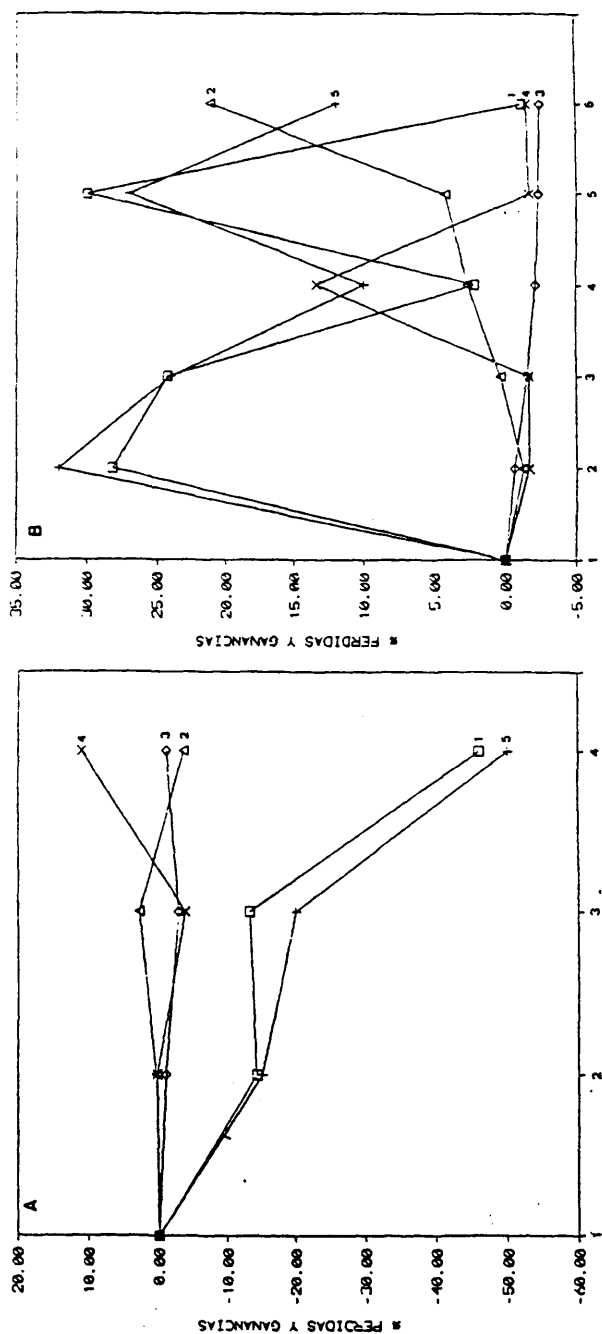


FIG. 54.- Balances geoquímicos de la alteración hidrotermal sobre granitos. (A) epistienitización (1) Adamellitita (2) Granito via epistienitización (3) Epistienita (4) Cloritita III. Leyenda (1) SiO_2 (2) Na_2O (3) K_2O (4) Fe_2O_3 (5) Factor de volumen x10. (B) Alteración hidrotermal ligada a la etapa II (1) Adamellitita (2) y (3) Alteración ácida sobre granitos (4) Ultramilonita (5) Granito silicificado (6) Cloritita I. Leyenda: (1) SiO_2 (2) Fe_2O_3 (3) Na_2O (4) CaO (5) Factor de volumen x10. Las rocas son las mismas que las de la figura anterior.

deformados en los diagramas Q_3 - B_3 - F_3 , Q_1 - F_1 y $(Al/3-Na)-(Al/3-K)$ (FIGS.51, 52 y 53) y que culmina con la formación del granito silicificado. En la norma (CUADRO XII), el proceso se refleja en la disminución progresiva del contenido en anortita, albita y ortosa e incremento del cuarzo y del corindón, ligado este último al aumento modal de cloritas. Asumiendo el aluminio constante (FIG.54, CUADRO XIII), existe un aporte progresivo de SiO_2 (sobre todo en las primeras etapas de deformación), H_2O (que se refleja en el aumento en la cantidad de minerales hidratados, sericita y clorita) y en menor grado Fe_2O_3 . El MgO , CaO y K_2O muestran una tendencia muy irregular asociada al crecimiento de minerales accesorios (epidota, microclina...), a veces ligados al periskarn o venas tardías. Toda esta alteración hidrotermal se produce en condiciones de continuo descenso de volumen hasta las cataclasitas (la sustitución de éstas por el granito silicificado es isovolumétrica, CUADRO XIII), excepto en los términos iniciales, donde hay hasta un 32% de incremento de éste, fenómeno probablemente debido al crecimiento de cuarzo y micas a costa de los feldespatos sin deformación intensa.

Al comparar la evolución de estas rocas con la observada por APARICIO Y BELLIDO (1977) en una falla similar y localizada en las proximidades de Almadenes (FIG.3) se observa que la evolución geoquímica de ambas coincide hasta los términos cataclasíticos (FIG.52). Sin embargo, en las rocas más deformadas mientras que las muestras de APARICIO Y BELLIDO (op.ct.) siguen un proceso evolutivo prolongación del anterior y sentido inverso al de la episienitización hasta los términos ultramiloníticos del centro de la falla (vector 1), en Almadenes se observa una desviación progresiva de esta tendencia en las rocas cataclasíticas y granito silicificado (vector a, FIG.52) y un cambio brusco de sentido en las ultramiloníticas (vector b), con incremento la proporción relativa de los polos B_3 y F_3 a costa del Q_3 . Esta evolución anómala, con formación de diopsido-hedembergita normativos e incremento de la proporción de feldespatos en la norma (CUADRO XII, FIG.50) o descenso del

(Al/3-K) en la FIG.52 la interpretamos como resultado de la interacción que se produce en el contacto granito-Serie Verde, bien por mezcla tectónica entre ambas litologías, bien por metasomatismo alcalino y cálcico a favor del contacto. Sin embargo, el metasomatismo cálcico en zonas de cizalla no tiene porqué estar siempre ligado a rocas carbonatadas, pues SINHA et al. (1986) citan la presencia de un intenso metasomatismo cálcico y desilicificación en ultramilonitas desligadas de rocas cálcicas. Finalmente, la sustitución de las ultramilonitas por el granito silicificado implica únicamente (CUADRO XIII y FIG.52) un incremento de la cantidad relativa de cuarzo, permaneciendo inalteradas las proporciones relativas de B₂ y F₃ (FIG.52), en un proceso con incremento de volumen (17%).

Las rocas de tipo brecha hidráulica aparecen en todas las representaciones geoquímicas como rocas de comportamiento caótico (anál.13 y 14), fuera de tendencias evolutivas, fruto de su origen mixto.

Exceptuando el "paréntesis" geoquímico de las ultramilonitas con metasomatismo cálcico y alcalino, todo el resto de las rocas ligadas a la etapa II se agrupan (FIG.51) dentro de una tendencia geoquímica similar a la del proceso de greisenización s.s. con pérdida de álcalis a costa de la sílice (CATHELINEAU, 1985), aunque, a diferencia de los greisenes s.s., presentan un incremento progresivo de ferromagnesianos (clorita, eje F).

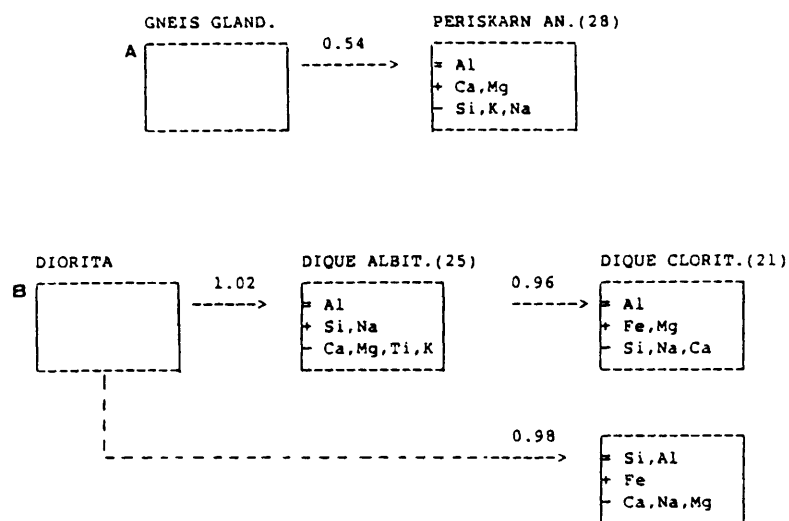
Mecanismos geoquímicos en procesos de deformación similares a éstos, con incremento de la sílice y lavado de álcalis y localmente de alúmina, han sido descritos frecuentemente (e.g. Pirineos, CASAS, 1982, Monteneme, GOUANVIC, 1983).

V.1.3.- Alteración hidrotermal ligada a la etapa III.

La alteración asociada a esta etapa produce únicamente una cloritización irregular de las litologías previas, principalmente ultramilonitas y granitos silicificados (CUADRO

XIII). En el primer caso la cloritización supone un incremento de componentes félicos (FIG.53 y CUADRO XIII) y pérdida gradual de álcalis y sílice, siendo el Al_2O_3 y TiO_2 esencialmente inertes. En esta situación, el proceso metasomático se produce en condiciones casi isovolumétricas, tal como lo muestran los balances geoquímicos y las características de campo, donde la sustitución de las ultramilonitas por las clorititas I no perturba las estructuras previas. Al permanecer el Al constante y emigrar Na y K simultáneamente, su evolución en el diagrama $\text{Q}_3\text{-B}_3\text{-F}_3$ (FIG.52) tiende hacia términos extremos, con cuarzo y máficos únicamente. Inversamente, la cloritización del granito silicificado se produce mediante una pérdida de sílice y volumen, lavado de álcalis (desaparición de micas a costa de cloritas) y aporte de ferromagnesianos y agua. En el caso del granito silicificado desarrollado previamente sobre ultramilonitas, la pérdida de SiO_2 y volumen es exactamente igual a los incrementados previamente durante la sustitución de la ultramilonita por el granito silicificado (CUADRO XIII).

En el caso de las clorititas III desarrolladas sobre episienitas (Anál.34, ANEXO I) éstas presentan fosilizado el fuerte carácter subsilícico de las episienitas, con formación hasta de olivino normativo. Geoquímicamente se caracterizan por una nueva movilización del SiO_2 junto con el CaO y Na_2O , existiendo un aporte de Fe_2O_3 , en proceso similar al observado en las clorititas I. En condiciones de Al_2O_3 y TiO_2 inertes, la roca presenta una pérdida volumétrica muy significativa (30%). Su evolución en la FIG.52 es similar a la propuesta por LEROY (1984) para la moscovitización de los feldespatos, aunque ciertamente girada hacia el polo B_3 y motivada, según este autor, por la redisolución continua de la sílice durante la alteración de los feldespatos a micas. La inexistencia de términos intermedios de evolución entre la episienita y la cloritita III es debido al carácter metasomático neto de la alteración.



CUADRO XIV.- Evolución de la alteración hidrotermal sobre gneises (A) y diques básicos (B) en base a sus componentes móviles e inertes. La línea superior corresponde a los elementos inmóviles, la intermedia a los añadidos a la roca y la inferior a los lavados de ésta. El número entre rocas corresponde al factor de volumen y el situado entre paréntesis el de análisis en el ANEXO I.

V.1.4.- Alteración hidrotermal sobre rocas básicas

La evolución de la alteración hidrotermal sobre las rocas básicas es similar a la de las rocas graníticas. La ausencia de términos inalterados en el área de Almadenes no permite estudiar directamente la evolución sufrida por estas rocas, aunque se le supone una composición mayoritariamente diorítica por correlación con otras áreas del Sistema Central (HUERTAS, 1985). Por ello, los cálculos se realizan a partir de la composición media de dioritas propuesta por EHLERS y BLATT (1982). El proceso de albitización, geoquímicamente similar y sincrónico al de episienitización de granitos, sigue tendencias similar a la de éstos (FIG.51 a 53), con aporte de Na y lavado de Ca y ferromagnesianos. Esta evolución se realiza a volumen casi constante y con el Al como inerte principal. Sin embargo, la roca mantiene características propias frente a las episienitas, tales como una mayor proporción de máficos y menor en K₂O. A su vez, las condiciones genéticas son distintas; mientras que para albitizar estos diques es necesario un aporte de sílice (CUADRO XIV), las episienitas se forman por disolución de la sílice.

Una cloritización de los diques albitizados implica mecanismos similares a los de la cloritización de episienitas y granitos deformados, con entrada de ferromagnesianos y lavado de Si y Na. La cloritización directa de estos diques muestra tendencias muy irregulares, con gran dispersión de datos (FIG.51 a 53). Al igual que en el caso de las albititas muestran características heredadas de la roca original, tales como un mayor contenido en félicos, que permiten discriminarlas de las clorititas I y III sobre granitos. El proceso se realiza mediante un proceso muy similar al de las rocas graníticas y a volumen casi constante, con aporte de Fe y en menor grado de K y Mn. En estas rocas sin embargo el Si y Al se comportan como inertes y el Ca, Na y Mg son lavados (CUADRO XIV).

V.1.5.- Las rocas gneísicas.

El único análisis que se dispone de periskarn sobre gneises

glandulares corresponde al periskarn plagioclásico. Por comparación con los análisis de VILLASECA (1983) (CUADRO XIV), el gneis experimenta, a Al constante, una fuerte reducción de volumen ($f_v=0.54$) y una entrada de CaO y MgO, típicos elementos de skarn, frente a una salida de SiO₂, K₂O y Na₂O.

V.2.- GEOQUIMICA DEL PROCESO DE SKARNIFICACION

La composición del skarn a medida que avanza el proceso metasomático se aleja progresivamente de la composición del protolito hacia mineralogías más acordes con las del fluido y las nuevas condiciones de presión y temperatura. Aunque existe una sucesión zonal relativamente bien definida (Cap.III.4), los frentes metasomáticos se ven ampliamente modificados y distorsionados por las variaciones de la composición del fluido que circula por la falla y por la propia porosidad secundaria creada por el funcionamiento de ésta. En efecto, mientras que el skarn de alta temperatura muestra una secuencia bien definida

(1) mármol / skarn granatítico / skarn piroxenítico

la alteración hidrotermal (aposkarn) está muy condicionada geométrica y geoquímicamente por la falla y las sucesiones zonales

(2) sk.intermedio/sk.epidotítico/sk.anfibolítico/cloritita II

o

(3) sk.intermedio / sk epidota+clorita / cloritita II

son notablemente irregulares.

La evolución geoquímica de los skarns ha sido estudiada por múltiples autores, generalmente sobre la base de procesos de tipo isovolumétrico (e.g. KERRICK, 1977, GUY, 1979, CASQUET, 1980, NOKLEBERG, 1981, LE GUYADER, 1982, FRITSCH y HELGESON, 1984), aunque KWAK (1978b) opina que suele haber incremento de volumen en el proceso de skarnificación. Todos ellos destacan el

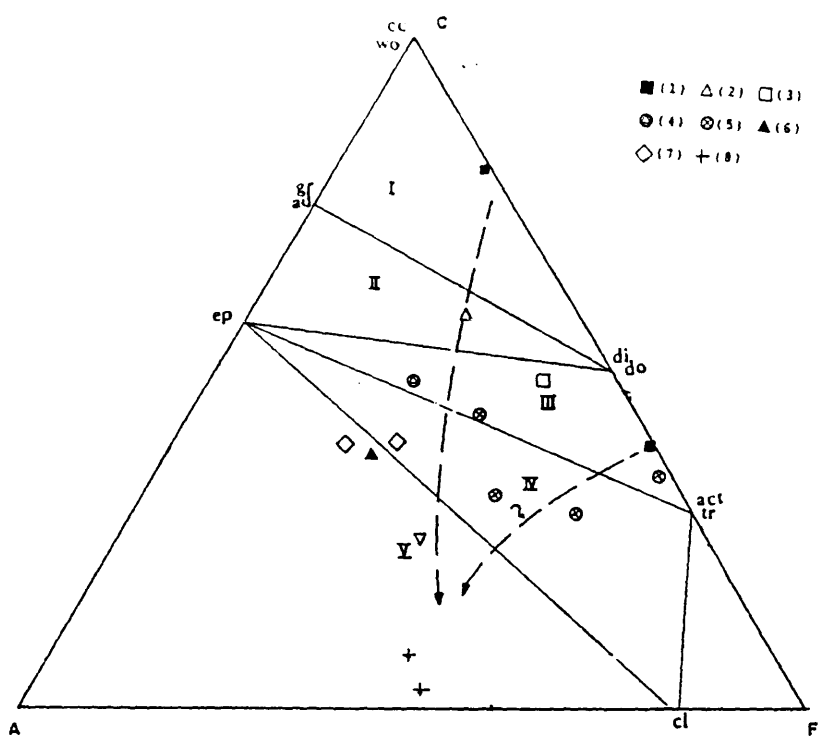


FIG.55.- Diagrama ACF para la evolución metasomática del skarn.
 (1) Mármol (2) Skarn andradítico (3) Skarn clinoproxenítico mineralizado (4) Skarn intermedio (5) Skarn anfibolítico (6) Skarn epidotítico (7)Skarn de epidota+clorita (8) Clorititas II.

intenso aporte de sílice y a veces de Fe, Al, Mn, Mg y elementos metálicos con salida de volátiles (fundamentalmente CO₂), Ca, Mg y álcalis.

V.2.1.- Evolucion geoquímica del exoskarn

La proyección en un diagrama ACF, ligeramente modificado, de las composiciones del exoskarn refleja claramente las tendencias evolutivas de éste, desde un mármol hasta las clorititas (FIG.55). En este diagrama, las sucesivas paragénesis evolucionan de I a V con pérdida de calcio, e incremento de sílice, ferromagnesianos (con relaciones Fe/Mg en aumento) y aluminio. La posición de las rocas en esta proyección con respecto a la teórica de los minerales que lo componen, se encuentra variada por la presencia de soluciones sólidas e impurezas, pero refleja bien una evolución geoquímica teórica similar a la paragenética con:

- I.- Skarn alta temperatura: Ad - Hd
- II.- Skarn intermedio: Gros - Di - Ep
- III.- Skarn intermedio - aposkarn: Di - Ep - Act
- IV.- Aposkarn: Ep - Act - Cl
- V.- Clorititas II: Ep - Cl

Tal como se ha indicado previamente (Cap.III.4.2) la formación de andradita o hedembergita no es posible directamente a partir de mármoles dolomíticos y ha de existir una zona de diopsido o wollastonita previa (ATKINSON e EINAUDI, 1978). Por el contrario, su generación a partir de mármoles calcíticos sí es posible (FIG.55). La relación Ca/Mg en la roca de caja es, por lo tanto, probablemente responsable en los primeros estadios de la composición del skarn de alta temperatura.

La evolución general del aposkarn (2) está sustituida en las cercanías de los gneises por la (3) ligada posiblemente a un incremento del Al³⁺ producido por la skarnificación de las rocas aluminicas adyacentes. Esto supone un desplazamiento hacia el

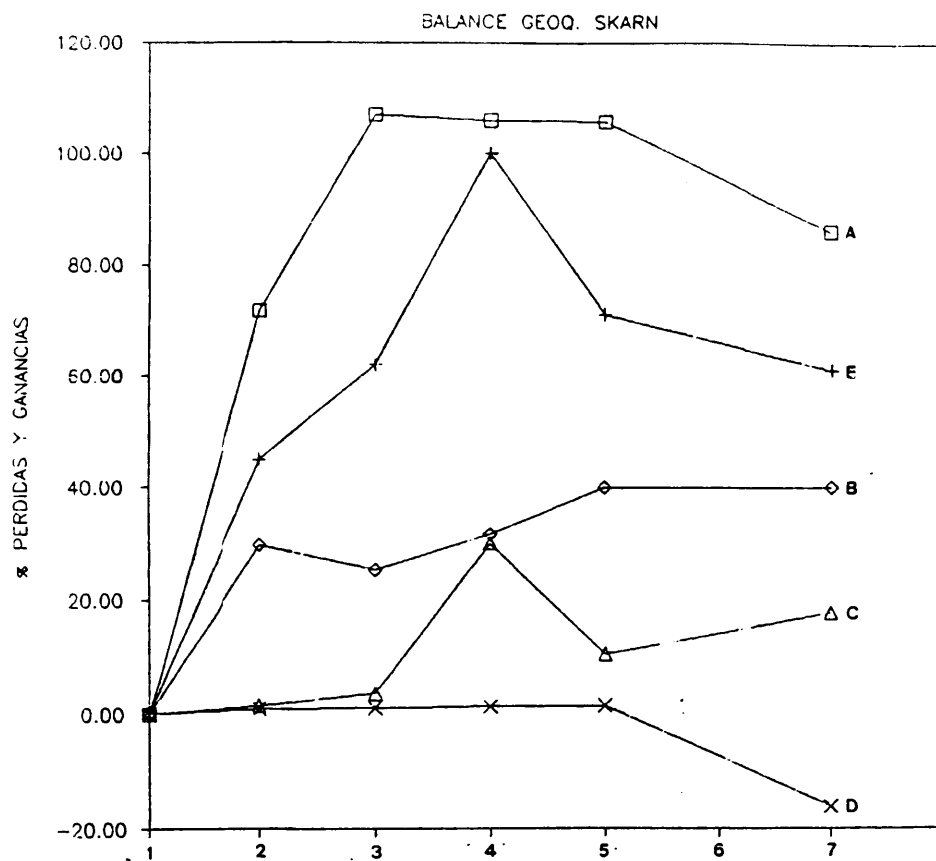


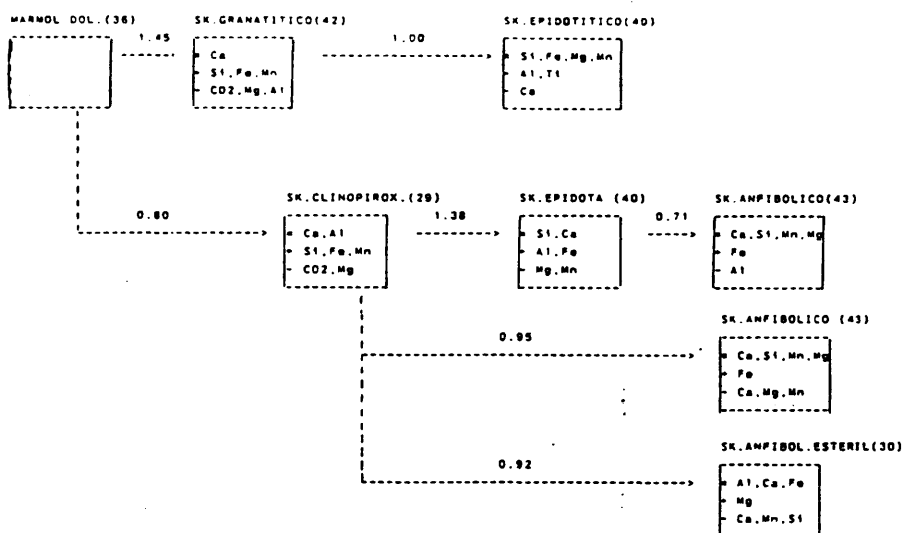
FIG. 56.- Balance geoquímico del proceso de skarnificación. (1) Mármol (2) Skarn andradítico (3) Skarn clinopiroxenítico mineralizado (4) Skarn epidotítico (5) Skarn anfibolítico (7) Cloritas II. (A) Si₂ (B) Fe₂O₃ (C) Al₂O₃ (D) CaO (E) Factor de volumen x10

polo A (a C cte.) y que luego evoluciona según la pauta general para producir clorititas.

Al igual que sucede con las rocas ígneas (Cap. V.1) el desarrollo del exoskarn de Almadenes no se puede considerar como isovolumétrico. Al papel jugado por la tectónica se añade el de la desgasificación de los mármoles con expulsión del CO_2 ($\pm 35\%$) con lo que implica de reducción de volumen aún a bajas presiones litostáticas (Van der MARCKE, 1985). Por lo tanto, el cálculo de porosidades relativas, tan fundamental en estos mecanismos a volumen constante (GUY, 1979, NOKLEBERG, 1981), no parece igual de crítico en este caso. Unicamente los skarns desarrollados en zonas de tranquilidad tectónica (skarn de alta temperatura y skarn de epidota+clorita) presentan una porosidad primaria apreciable (granatitas y piroxenitas $<2\%$, epidotitas 5-10%), pero desde luego muy inferior a la detectada en otros skarns, con grandes cavidades interminerales (hasta 25% aproximadamente en las granatitas del skarn de Costabona). En los skarns tectonizados la porosidad es de tipo tectónico y muy variable, pudiendo llegar a ser hasta del 40%.

Los autores citados previamente insisten en el papel inerte del Ca durante los primeros estadios de evolución del skarn de alta temperatura, afirmación corroborada previamente en el diagrama ACF. Esto hace que para los balances metasomáticos del skarn de alta temperatura asumamos el Ca como elemento de referencia. Sin embargo, los elementos considerados tradicionalmente como inertes en procesos metasomáticos (Al, Ti) son móviles en los procesos de skarnificación, tal como demuestran UCHIDA e IIYAMA (1982) y MEINERT (1984).

El carácter inerte del Ca no es concordante con la evolución mineralógica del aposkarn, que finaliza con la formación de clorititas II. Este comportamiento móvil del Ca en parte del aposkarn obliga a ajustar el sistema de referencia sucesivamente a los grupos de elementos cuyo carácter de inerte y factores de



CUADRO XV.- Evolución del proceso de skarnificación en base a sus componentes inertes y móviles. La línea superior corresponde a los elementos inmóviles, la intermedia a los añadidos a la roca y la inferior a los lavados de ésta. El número entre rocas corresponde al factor de volumen y el situado entre paréntesis el de análisis en el ANEXO I.

volumen sean admisibles (FERNANDEZ SANTIN y HERNANDEZ PACHECO, 1982).

V.2.2.- Balances geoquímicos

Las complejas relaciones entre los distintos tipos de skarn se muestran en la FIG.56 y CUADRO XV. Excluyendo una zona intermedia, no observada (Wo o Di), la transformación del mármol al skarn de alta temperatura se realiza a factores de volumen (fv) muy variables y dependientes de las cantidades de MgO (proporción de dolomita), SiO₂ y Al₂O₃ en el protolito. La formación del skarn granatítico implica siempre un incremento de volumen (fv=1.45), mientras que la formación del skarn piroxenítico necesita aumento (fv=1.65) o disminución de volumen (fv=0.80) según el protolito sea calcítico o dolomítico respectivamente. El CaO es siempre componente inerte, y dependiendo de sus contenidos originales también lo son el MgO y Al₂O₃. Así, la evolución del skarn de alta temperatura de Almadenes es similar a la de otros muchos skarns citados en la bibliografía (e.g. GUY, 1979, NOKLEBERG, 1981, NEWBERRY, 1982) con intensa adición de SiO₂, Fe, MnO y localmente Al₂O₃ en pequeñas proporciones. El CO₂ es liberado en grandes cantidades por desestabilización de los carbonatos mientras que el MgO muestra un comportamiento muy variable, mostrándose bien inerte o móvil en ambas direcciones.

La transformación de las piroxenitas a epidotitas se caracteriza por un aumento de volumen y aporte de Al₂O₃ y Fe₂O₃; la roca es lavada en MgO y MnO. La epidotización de las granatitas implica necesariamente que el CaO pasa de ser inerte a móvil, pues si no el factor de volumen de la reacción es excesivamente grande; así, en condiciones de CaO móvil el proceso es isovolumétrico, el SiO₂, Fe₂O₃, MnO y MgO son inertes y existe solo un aporte intenso de Al₂O₃ y TiO₂. La cantidad de MgO existente en estas epidotitas está relacionado seguramente con la presencia de cloritas intersticiales.

La anfibolitización del skarn piroxenítico es asimismo un proceso casi isovolumétrico ($fv=0.92-0.98$), en el que las proporciones de SiO_2 y Al_2O_3 están definidas por las del skarn de alta temperatura. El comportamiento del CaO , MgO y Fe_2O_3 es más variable y no está claramente establecido. En el skarn actinolítico mineralizado (n° 43) el CaO muestra un comportamiento inerte, mientras que existe un incremento de su contenido en Fe_2O_3 y en el no mineralizado (n°44) el CaO y Fe_2O_3 son intensamente movilizadas. En ambos el MgO es también lavado.

La transformación de las epidotitas al skarn anfibolítico se realiza con una importante pérdida de volumen ($fv=0.7$), en donde los inertes son el CaO , SiO_2 y MnO . Únicamente existe salida de Al_2O_3 y MnO y entrada de grandes cantidades de Fe_2O_3 .

La cloritización del skarn anfibolítico se realiza en un proceso geoquímicamente poco claro, en el que el MgO o Fe_2O_3 se pueden comportar como inertes (fv varía entre 0.9 y 1.3), existiendo lavado de SiO_2 , MnO y CaO y entrada de Al_2O_3 . La formación de estas clorititas supone que no existe ningún elemento inerte desde el comienzo del proceso metasomático y por lo tanto su composición depende exclusivamente de la del fluido.

V.3.- GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MENORES.

Con el fin de establecer la evolución de los elementos menores de mayor interés metalogénico y petrológico se han establecido perfiles de Cu , Zn , Pb , W y Sn , así como de Rb y Sr para las rocas del Cerro de Almadenes. Estos dos últimos son buenos indicadores de las alteraciones hidrotermales sobre granitos y mármoles, mientras que los primeros sirven para observar la evolución de la mineralización. Se conocen pocos trabajos sobre la caracterización geoquímica de skarns mediante elementos traza. Son destacables los de KWAK (1978), LE GUYADER (1982), y GIULLIANI (1987); recientemente se ha comenzado una Tesis Doctoral sobre los elementos traza en skarns del Sistema Central Español (R. COLLADO). En general los skarns se enriquecen

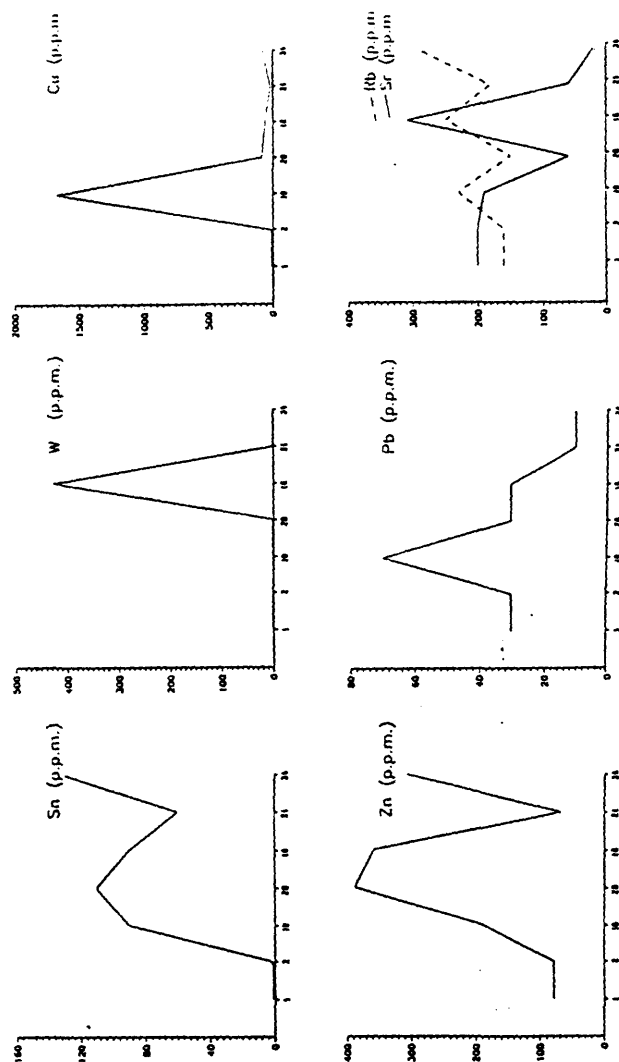


FIG. 37.- Contenidos en elementos pesados durante la epialenitización. (1) y (2) adameillita del núcleo del sacro de Otero. (2), (19), (20) y (18) episenitas. (21) episenita silicificada. (24) clorita III.

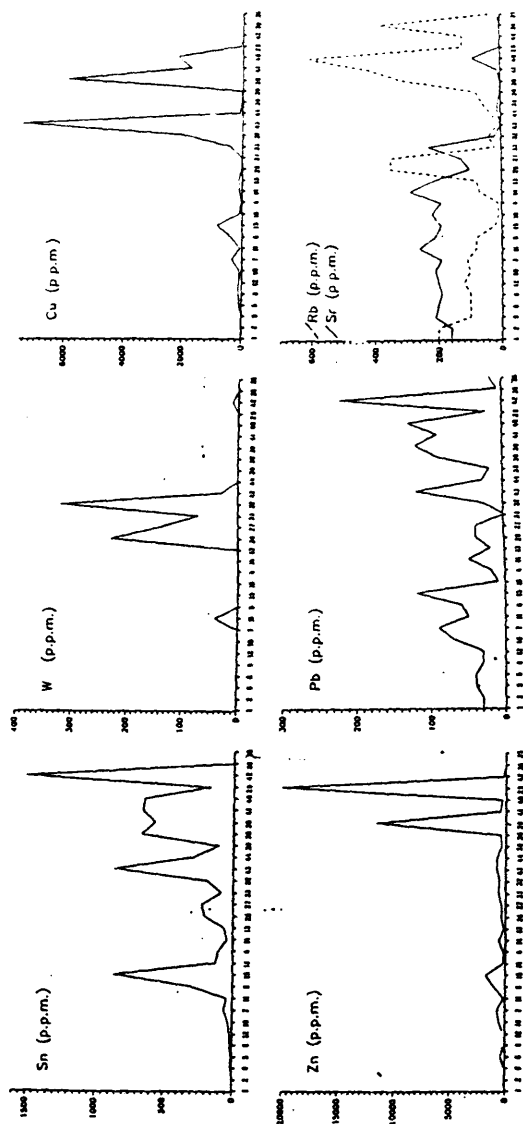


FIG. 58. - Corte teórico del contenido en elementos menores en la zona de fractura de Almadenes. En los granitos están representadas las litologías ligadas a las etapas II y III, mientras que en la Serie Verde se ha representado una columna metasedimentaria hipotética desde los mármoles hasta las cloritas. (1) y (2) adamellita del núcleo del macizo de Otazu, (3), (5), (8), (12), (10), (7), (11) y (6) Alteración Ácida sobre granitos, (15), (16) y (4), Granito silicificado (14) y (13); brechas hidráulicas, (26) y (27) ultramylonitas, (33) clorita I, (32) clorita II, (43) y (44) skarn anfibólico mineralizado, (38) y (30) skarn anfibólico estéril, (39) (41) y (40) Skarn de epidoto-clorita, (29) skarn clinopiroxénico mineralizado, (42) skarn andradítico, (36) y (35) mármoles.

en multitud de elementos considerados como trazas (LE GUYADER, op.ct., cita incrementos de U, W, Ta, Th, REE, Zr, Rb, Cs, Sb, Ni, Co, Zn, Cr y otros en el skarn de W de Costabona frente a una pérdida de Sr).

La distribución de los elementos menores se ha analizado estableciendo un perfil teóricos (FIG.58) que representa a grandes rasgos la evolución temporal y, a veces, espacial en la zona de cizalla. La alteración hidrotermal de los granitos se representa de izda. a dcha., comenzando con los granitos inalterados y finalizando con las clorititas I (anal.33). La skarnificación y alteración hidrotermal sobre los mármoles se representa de dcha. a izda., finalizando en las clorititas II situadas en el contacto con los granitos (anal.32). En este esquema no se puede proyectar la episienitización y cloritización III asociada, por lo que se ha representado en un diagrama independiente (FIG.57).

Las adamellititas no deformadas del núcleo del macizo de Otero muestran los fondos geoquímicos normales para estas rocas del Sistema Central Español (LOCUTURA y TORNOS, 1985).

Las episienitas muestran, como rasgo más significativo, un incremento sistemático en Sn y Zn, mientras que el Cu, Pb y W muestran valores muy irregulares, no se sabe si debidos a la influencia de la contaminación en estas rocas por el periskarn y cloritización posterior (FIG.57). La feldespatización produce un lógico incremento del Rb y bajada de Sr, fenómeno reconocido en diversas episienitas (LEROY, 1984). Las clorititas III asociadas tienen marcadas anomalías positivas de Zn y Sn y valores muy bajos del resto de los elementos metálicos analizados.

En el perfil teórico de la mineralización que se muestra en la FIG.58 se observa que la alteración ácida en los granitos produce valores muy irregulares, pero en general ascendentes del Sn, Cu, Zn y Pb a medida que aumenta la deformación y cercanía

al contacto con la Serie Verde. Valores relativamente elevados de W solo aparecen en el inmediato contacto con ésta (ultramilonita y clorititas I y II). El granito silicificado, sincrónico con el skarn anfibolítico muestra valores relativamente altos de los mismos elementos, Zn, Cu y Sn, y al igual que éste, el contenido en W es muy bajo.

El Sr disminuye con la alteración hidrotermal en los granitos, aunque existe un incremento ligado a las ultramilonitas, mientras que el Rb permanece relativamente constante.

Los mármoles no muestran ningún tipo de enriquecimiento en ninguno de los elementos menores analizados excepto en el caso del Sr (FIG.58). En el caso de los metales típicamente ligados a mineralizaciones de tipo volcanosedimentario (Cu, Zn, Pb) los valores son muy bajos (50-70 ppm Zn, 0-20 ppm Cu, 10-20 ppm Pb, anal.35 y 36, ANEXO I) y cercanos a los fondos geoquímicos medios para mármoles (16 ppm Zn, 9 ppm Pb y 4 ppm Cu, SIEGEL, 1974); unos mármoles intercalados en una secuencia mineralizada han de presentar necesariamente valores apreciables de estos elementos. Esto se añade a otros argumentos de tipo geológico para rebatir una hipótesis de un origen volcanosedimentario para parte de la mineralización, tal como han propuesto VINDEL (1980) y BARBIER (1986).

A diferencia de las rocas hidrotermales sobre el granito, todo el skarn presenta valores extremadamente bajos de Sr, característica que permite discriminar las rocas hidrotermales generadas sobre uno u otro protolito. Asimismo, el bajo contenido en Rb de las clorititas II permite discriminarlas fácilmente de las clorititas I perigraníticas, con altos valores de este metal.

El skarn de alta temperatura está muy enriquecido en Sn (granates del skarn granatítico) y Zn (esfalerita del skarn

Granito Navalcubilla y episienitas (6 muestras)								
Rb	1.00							
Sr	-0.40	1.00						
Ba	-0.15	0.13	1.00					
W	-0.20	-0.51	0.22	1.00				
Sn	0.63	-0.64	-0.22	-0.26	1.00			
Cu	0.96	-0.53	-0.30	-0.24	0.80	1.00		
Zn	0.98	-0.48	-0.28	-0.26	0.76	1.00	1.00	
Pb	0.22	-0.87	-0.48	0.27	0.70	0.44	0.37	1.00
	Rb	Sr	Ba	W	Sn	Cu	Zn	Pb

Mineralización de Almadenes (43 muestras)								
Rb	1.00							
Sr	-0.12	1.00						
W	-0.08	0.04	1.00					
Sn	-0.35	0.23	-0.06	1.00				
Cu	-0.26	0.11	0.10	0.40	1.00			
Zn	-0.25	-0.03	-0.08	0.08	0.24	1.00		
Pb	-0.21	0.29	-0.09	0.88	0.43	0.08	1.00	
	Rb	Sr	W	Sn	Cu	Zn	Pb	

Carro del Diablo (15 muestras)								
Rb	1.00							
Sr	0.15	1.00						
W	0.10	-0.10	1.00					
Sn	0.02	-0.04	0.65	1.00				
Cu	0.11	0.06	0.57	0.46	1.00			
Zn	-0.02	-0.13	0.89	0.68	0.78	1.00		
Pb	-0.10	-0.05	0.26	0.54	0.67	0.53	1.00	
	Rb	Sr	W	Sn	Cu	Zn	Pb	

El Caloco (7 muestras)								
Rb	1.00							
Sr	0.68	1.00						
W	-0.17	-0.30	1.00					
Sn	-0.28	-0.33	-0.15	1.00				
Zn	0.03	0.22	-0.34	0.83	1.00			
Pb	-0.14	-0.21	-0.21	0.98	0.88	1.00		
	Rb	Sr	W	Sn	Zn	Pb		

CUADRO XVI.- Correlación entre contenidos en elementos metálicos en la mineralización de Almadenes, episienitas del Berrocal y granito de Navalcubilla y el skarn del Carro del Diablo.

piroxenítico) y en menor grado Pb, aunque existen facies muy empobrecidas (skarn clinopiroxenítico estéril); son de destacar los muy bajos contenidos en W. El skarn epidotítico está caracterizado por la presencia de Cu y Zn; aunque no se ha observado casi casiterita, los altos contenidos en Sn de este skarn son debidos a la presencia de este elemento en la red de la epidota. Mientras que el Zn, Sn y en menor grado Pb aparecen en todo el proceso de skarnificación, el Cu solo alcanza valores muy altos en el aposkarn. El W solo se concentra en las clorititas más tardías y cercanas al contacto.

A nivel de conjunto y en los perfiles de la FIG.58 se observa que mientras que el Zn y Cu se concentran casi exclusivamente en el skarn, existen valores relativamente elevados de Sn y Pb tanto dentro de los granitos como de la Serie Verde, aunque los contenidos en esta última son siempre netamente superiores. El W aparece exclusivamente en las clorititas, tanto en las desarrolladas sobre el granito como sobre el skarn.

El análisis estadístico de los elementos menores analizados en la totalidad de las muestras de Almadenes sugiere pautas de comportamiento de los distintos metales (CUADRO XVI). Así, el W presenta correlaciones casi nulas con el resto de los metales, sugiriendo distintos mecanismos de transporte y/o precipitación que los demás. La correlación negativa del Rb con los otros elementos menores, añadidos durante la alteración hidrotermal, indica que este metal es siempre lavado durante esta alteración. De la misma manera, existen correlaciones positivas entre Sn-Pb-Cu y Zn-Cu, sugiriendo una relación genética entre estos elementos. Los comportamientos de estos elementos metálicos son analizados desde el punto de vista fisicoquímico en el Cap.VII.6.

VI.- ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS

Con el fin de calcular la composición de la fase fluida y precisar las condiciones P-T en el skarn de Almadenes y mineralizaciones asociadas se ha realizado el estudio de inclusiones fluidas sobre un pequeño número de muestras.

Las inclusiones fluidas son los únicos restos que se conservan del fluido original y por lo tanto, aparte de ser indicadores útiles de las relaciones P-T de formación de la roca que las contiene, son el mejor medio para conocer la composición de la propia fase fluida. Su interpretación es fundamental para todo tipo de cálculos termodinámicos y para la interpretación de los procesos hidrotermales.

En ausencia de datos sobre análisis directo de los fluidos por métodos químicos o microsonda RAMAN (GUILHAMOU, 1982), la interpretación basada en los cambios físicos observados al calentar y enfriar las inclusiones fluidas es compleja. La composición de la fase fluida se puede, en principio, referir al sistema simplificado $H_2O - CO_2 - NaCl$; la presencia de otros gases distintos del CO_2 en el fluido parece ser mínima en Almadenes, mientras que las sales, fundamentalmente en forma de cloruros, se agrupan dentro del término NaCl equivalente ($\%NaCl$ equiv.) ya que esta sal es el soluto predominante en la mayoría de los casos (ROEDDER, 1984).

Se han realizado láminas gruesas (≈ 0.3 mm.) pulidas de diversas rocas de Almadenes, pero solo en las de las episienitas, el granito silicificado y el skarn anfibolítico se han encontrado inclusiones de suficiente tamaño ($> 3\mu$) como para poder ser medidas adecuadamente con el poder de resolución del microscopio. También se han realizado determinaciones sobre la clinopiroxena del skarn de Revenga ya que no se han reconocido inclusiones fluidas en el skarn de alta temperatura de Almadenes

(clinopiroxenitas y granatitas) y el de Revenga es paragenética y geológicamente similar (Segunda Parte). Finalmente para compararlas con los fluidos ligados a procesos hidrotermales perigraníticos se han estudiado también muestras de los filones y greisen del granito de Navalcubilla, que se tratarán en la Tercera Parte. En total se han realizado un total de 230 determinaciones de calentamiento y 154 de enfriamiento. Excepto en el caso del skarn clinopiroxenítico de Revenga, donde las inclusiones aparecen en cuarzo y hedembergita aisladas y de buen tamaño (hasta 20 μ), en todas las demás muestras las determinaciones se han realizado en inclusiones dentro del cuarzo. En todas las muestras aparecen abundantes sartas de inclusiones secundarias (en el sentido de ROEDDER, 1984) que se han procurado eliminar del estudio, determinándose solo aquellas inclusiones que se encuentran aisladas y que presentan características de inclusiones primarias o al menos tempranas. Unas temperaturas de homogeneización (T_h) anormalmente bajas o elevadas también pueden indicar que las inclusiones son secundarias, que han sufrido fenómenos de "necking" o decrepitación o que han reequilibrado a bajas temperaturas.

El estudio de inclusiones fluídas se ha realizado mediante procesos de enfriamiento (hasta -180°C) y enfriamiento (hasta 600°C) en una platina CHAIXMECA según el método general y con las limitaciones descritas en múltiples trabajos, fundamentalmente ROEDDER (1979), ROEDDER y BODNAR (1980), GUILHAMOU (1982), HOLLISTER y CRAWFORD, 1981) y sobre todo ROEDDER (1984) que hace un resumen exhaustivo de todos los trabajos previos y establece las bases fundamentales de trabajo. En las muestras se han determinado temperaturas del comienzo de fusión aproximado del hielo (T_e , punto eutéctico), fusión final del hielo (T_f) y homogeneización total de la inclusión (T_h). Esta última constituye, en principio, la temperatura mínima de atrapamiento de la inclusión y por correlación con otros métodos geotermobarométricos es posible establecer las relaciones presión-temperatura (ROEDDER, 1984, op.ct.) de formación del

mineral que la incluye.

VI.1.- PROPIEDADES GENERALES

La ausencia de minerales "hijo" ("daughter minerals", cristales englobados dentro de la inclusión fluida) y de gases insolubles en glicerina en las inclusiones fluidas, excluye la presencia de fluidos hipersalinos y/o ricos en gases tales como CO_2 , CH_4 , N_2 , etc. en cantidades significativas, lo que permite clasificar a estas inclusiones como de tipo tipo I de WEISBROD (1987). Esto es, son referibles fundamentalmente al subsistema $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ y, por lo tanto, fácilmente interpretables. La determinación de las características de la fase fluida se ha realizado tradicionalmente a partir de diversos ábacos y ecuaciones (ver ROEDDER, 1984); pero en este caso el tratamiento de los datos microtermométricos se ha realizado mediante programas de ordenador modificados a partir de los de NICHOLLS y CRAWFORD (1985), en concreto el programa HALWAT, para el sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. Las que homogeneizan en vapor presentan a estas bajas presiones poco contenido en NaCl , como indican los datos experimentales y de inclusiones fluidas (SOURIRAJAN y KENNEDY, 1962, RAMBOZ et al., 1982) y por lo tanto, para su interpretación se ha usado el programa WATER, aplicable a inclusiones de agua pura.

Ya que las características generales de todas las inclusiones fluidas de Almadenes son muy similares, se describen a continuación los aspectos comunes, como son la salinidad y contenido en CO_2 , para pasar posteriormente a describir en detalle las particularidades de cada litología.

En ninguna de las inclusiones estudiadas se han reconocido la presencia de cristales de sales ni hidrohalita. La mayoría de ellas son bifásicas (líquido + gas) a temperatura ambiente lo que indica que los fluidos son hiposalinos a moderadamente salinos. No obstante, en algún caso se han encontrado inclusiones con un mineral en su interior, el cual no se

disuelve calentando hasta 580°C, por lo se interpretan como cristales de probable atrapamiento accidental durante la formación de la inclusión; tal es el caso de posibles cristales de piroxeno (en el skarn de alta temperatura) y de moscovita (en el granito silicificado).

VI.1.1.- Salinidad de las disoluciones

Las temperaturas de comienzo de fusión son próximas a -21°C, lo que confirma la poca proporción de cloruros distintos del NaCl (MgCl₂, CaCl₂, FeCl₂...) en los fluidos de Almadenes; la presencia de éstos bajaría el eutéctico a temperaturas sensiblemente inferiores (CaCl₂ entre -52 y -55°C). Estas sales han sido citadas, sin embargo, en fluidos hipersalinos ligados a skarns (KWAK y TAN, 1981, KWAK, 1986).

Otra característica de las inclusiones fluidas de Almadenes es que el hielo formado por sobreenfriamiento es extremadamente incoloro y constituye un único cristal, lo que sugiere que estas inclusiones son muy poco salinas, ya que a salinidades medias y altas el hielo formado es gris y policristalino. En estas condiciones la fusión solo es detectable por una expansión y a veces movimiento de la burbuja.

VI.1.2.- Contenido de CO₂

En las muestras estudiadas no se ha detectado la aparición de una fase CO₂ líquida ni siquiera enfriando a -57°C; tampoco se ha observado formación de clatrato (CO₂.5.75H₂O), lo que limita sensiblemente la fracción molar de CO₂ en la disolución. Este hecho se confirma por la no detección de gases insolubles (CO₂ y en menor grado H₂S, N₂, CH₄) mediante la tritución de la muestra en glicerina. Esta ausencia de CO₂ limita la XCO₂ a valores del orden de 0.05 (BURRUSS, 1981, HARRIS y EINAUDI, 1982).

Recientemente, HEDENQUIST y HENLEY (1985) han planteado el problema de la determinación del CO₂ en inclusiones fluidas y

han demostrado que los valores obtenidos por estudio de inclusiones fluidas son sensiblemente inferiores a los medidos en sistemas geotérmicos actuales; este hecho es de gran importancia, ya que el CO₂ baja sensiblemente la Tr del hielo (depresión Tr = -1.86mCO₂) haciendo que los fluidos tengan salinidades aparentes superiores a las reales. Los datos de estos autores muestran que, en el sistema H₂O-CO₂, la ausencia de clatrato y CO₂ líquido definen una presión interna máxima del CO₂ de 10.4 bars; este valor es aún inferior en el caso de los fluidos salinos. En el caso de fluidos hiposalinos se puede asumir que la influencia del NaCl es mínima y que la fase fluida está formada fundamentalmente por H₂O y CO₂; así tenemos que:

$$P_{\text{fluido}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} P_{\text{fluido}}$$

Si la P_{CO₂} máxima en la inclusión en la que no se detecta CO₂ es de 10.4 bar, la fracción molar máxima de este componente se puede calcular aproximadamente mediante la expresión:

$$X_{\text{CO}_2} = 10.4/P_{\text{fluido}}$$

donde P_{fluido} es la presión interna de la inclusión fluida a la temperatura de homogenización. En el rango de presiones internas de las inclusiones de Almadenes (CUADRO XVII), una presión parcial de 10.4 bars de CO₂ es equivalente a una fracción molar de CO₂ entre 0.04 y 0.07, que sería un límite máximo muy acorde con las estimaciones previas.

Las ecuaciones y ábacos publicados recientemente por ULRICH y BODNAR (1988) permiten definir con mayor precisión este límite máximo de X_{CO₂}; así, para inclusiones fluidas con porcentajes de líquido entre 50-90% con respecto al volumen total de la inclusión (CUADRO XII), en las que no se detecta CO₂ los valores de X_{CO₂} son extremadamente bajos, inferiores a 0.01. Estas bajas molalidades de CO₂ tienen una influencia inferior a 0.2°C sobre

la temperatura de fusión (HEDENQUIST y HENLEY, 1985) y no han sido tenidas en cuenta.

VI.2.- DATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS

VI.2.1.- Skarn de alta temperatura de Revenga.

Las inclusiones aparecen en hedembergita o cuarzo; las primeras aparecen en huecos tubulares o cristales negativos de hasta 20μ de longitud, mientras que las segundas aparecen en cristales negativos o huecos subredondeados de menor tamaño ($<10\mu$). Ambas inclusiones presentan características idénticas, por lo que se asume que son coetáneas. Muy accesoriamente se ha observado dentro de la inclusión minúsculos cristales de tamaño inferior a 1μ , anisótropos e insolubles que parecen corresponder a granos de clinopiroxeno. Las inclusiones homogeneizan siempre en líquido a temperaturas entre 297 y 382°C , con máximo poco definido de 310° y un valor medio de 340°C (FIG.59); la T_r es siempre muy alta, entre 0 y -5.1°C , con un máximo a -2°C . La ausencia de criterios de ebullición hace que sea necesaria una corrección de presión para el cálculo de la temperatura de formación; a partir de las isocoras calculadas por el programa HALWAT modificado del de NICHOLLS y CRAWFORD (1985) permite establecer que a presiones de fluido cercanas a 1 kb (CUADRO XVIII) la temperatura de formación se encuentra entre los 450 - 500°C . Se ha realizado una determinación sobre una única inclusión fluída en el skarn clinopiroxenítico de Almadenes; los datos obtenidos coinciden con los expuestos.

VI.2.2.- Skarn anfibolítico.

Las inclusiones estudiadas en el cuarzo del skarn anfibolítico se disponen en nubes de inclusiones de pequeño tamaño y baja salinidad (T_r hielo entre -2.7 y -0.3°C , máximo a -2°C) con T_h de homogeneización en líquido muy variables (entre 190 y 430°C , FIG.60) con valores continuos entre 318 y 421°C ; este amplio rango de temperaturas de homogeneización es

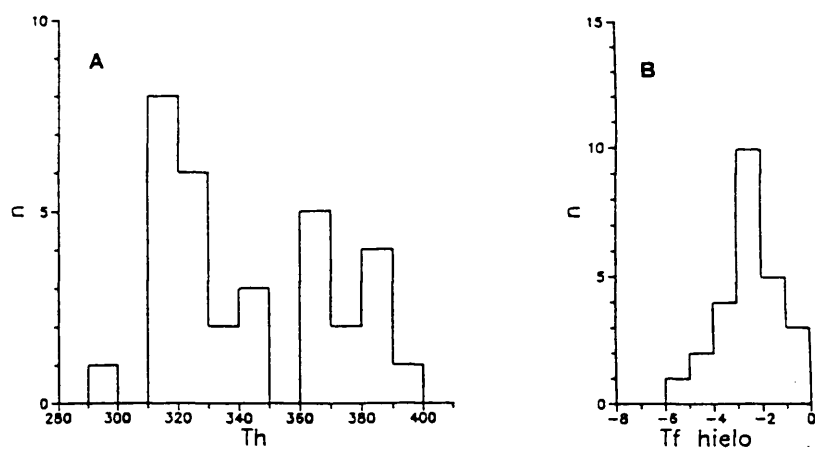


FIG.59.- Histogramas acumulativos de temperaturas de homogeneización (A) y fusión (B) de inclusiones fluidas del skarn de alta temperatura de Revenga.

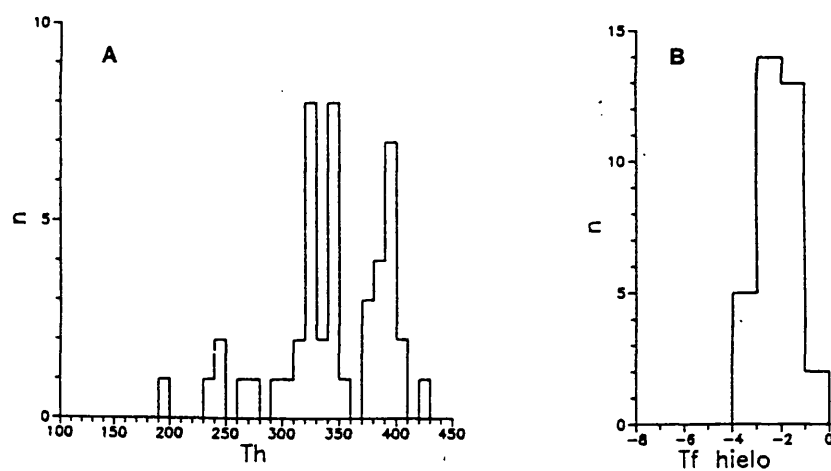


FIG.60.- Histogramas acumulativos de temperaturas de homogeneización (A) y fusión (B) de inclusiones fluidas del skarn anfibólico.

posiblemente debido a que parte de las inclusiones que tengan T_h más bajas correspondan a inclusiones secundarias posteriores a la cristalización del cuarzo. En el caso de este skarn anfibolítico, formado a presiones de fluidos cercanas a los 500 bars (Cap.VII.3), la corrección por presión sobre las temperaturas de homogenización es mínima ($\pm 10^\circ\text{C}$).

6.2.3.- Episienitas.

En el cuarzo tardío que rellena huecos en la episienita aparecen algunas inclusiones de relativamente buen tamaño ($10\text{--}25\mu$) y tempranas rodeadas de una nube de inclusiones minúsculas ($<2\mu$) de cronología poco clara e imposibles de caracterizar. Las primeras homogeneizan en líquido en un rango de temperatura muy constante ($317\text{--}386^\circ\text{C}$, con un máximo a 350°C). Las salinidades son, al igual que en el skarn, muy bajas (T_r hielo = -3.2 a 0°C , con un máximo a -2°C) (FIG.61).

6.2.4.- Granito silicificado

Esta roca hidrotermal presenta fuerte tectonización y muy abundantes inclusiones de pequeño tamaño (siempre menores de 10μ) con formas subredondeadas o en cristales negativos. Al igual que el skarn anfibolítico, con el que se supone sincrónico, presenta una gran variedad de T_h (entre 190 y 386°C), con valores continuos entre 286 y 386° y un máximo a 310°C ; las temperaturas de homogeneización menores de 240°C probablemente corresponden a inclusiones secundarias. Las salinidades son, al igual que en los casos anteriores, bajas (T_r entre -2.2 y -0.1 , FIG.62). Presentan la particularidad de que gran parte de ellas decrepitan rápidamente, por lo que su estudio es muchas veces complicado.

VI.3.- COMPARACION CON OTRAS MINERALIZACIONES SIMILARES

Los datos sobre inclusiones fluidas en skarns muestran ciertas tendencias tales como:

- * Los fluidos que intervienen en la formación de los skarns son muy similares a los que producen otros tipos de

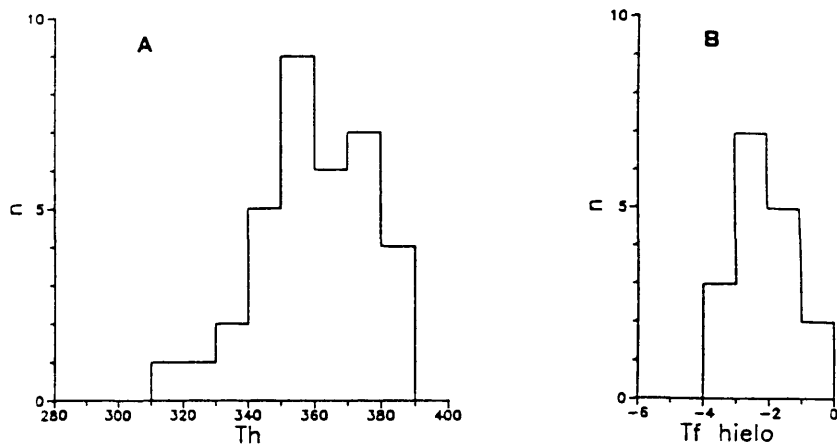


FIG.61.- Histogramas acumulativos de temperaturas de homogeneización (A) y fusión (B) de inclusiones fluidas de las episienitas.

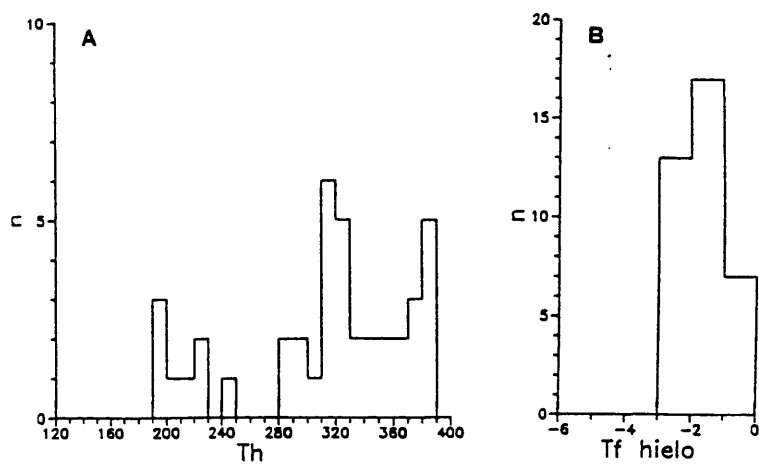


FIG.62.- Histogramas acumulativos de temperaturas de homogeneización (A) y fusión (B) de inclusiones fluidas del granito silicificado.

mineralizaciones asociadas a granitos, tales como filones, greisenes, pórfidos cupríferos....

- * Los skarns de alta temperatura directamente ligados a granitos tienen altas salinidades características (>40% NaCl equiv.). El análisis de estas inclusiones indica que el CaCl_2 puede llegar a ser componente muy importante (e.g. Cantung, MATHIESON y CLARK, 1984, McDAME, COOKE y GODWIN, 1984, varios ejemplos, KWAK, 1986). Así, los análisis directos de fluidos en el skarn de Costabona (Van der MARCKE, 1983, RANKIN, 1985) indican que el Ca puede ser incluso superior al Na, con



lo que parece estar relacionado con la disolución de carbonatos por aguas magmáticas bastante salinas.

- * El contenido en CO_2 es más variable y se citan tanto contenidos elevados, típicos de zonas metasomáticas tempranas, como bajos, asociados a los procesos más tardíos (KWAK y ASKINS, 1981, KWAK, 1986). Tal como se discute posteriormente (Cap.VII), lo segundo es el fenómeno más común.
- * La apertura del sistema durante el desarrollo del aposkarn produce la mezcla y dilución progresiva con fluidos acuosos, fundamentalmente meteóricos, y hace disminuir progresivamente las salinidades y la XCO_2 del fluido, de tal manera que una evolución típica llevaría desde las altas salinidades citadas a otras mucho más bajas, tal como han indicado GUY (1979), LE LOCH, (1982) y CHEILLETZ, (1984) entre otros.

Mientras que las características de las inclusiones fluidas del aposkarn de Almadenes coinciden con los de la evolución general (FIG.63), no pasa lo mismo con el de alta temperatura. Las características de las inclusiones fluidas del skarn de alta temperatura coinciden con las de los skarns de Zn-Pb, con temperaturas de formación relativamente bajas (450-500°C), salinidad moderada y poco CO_2 (EINAUDI et al., 1981, KWAK, 1986). Estas características son las de un fluido ya mezclado con aguas meteóricas, situación típica de skarns formados a mayor distancia al cuerpo intrusivo y con carácter somero, que

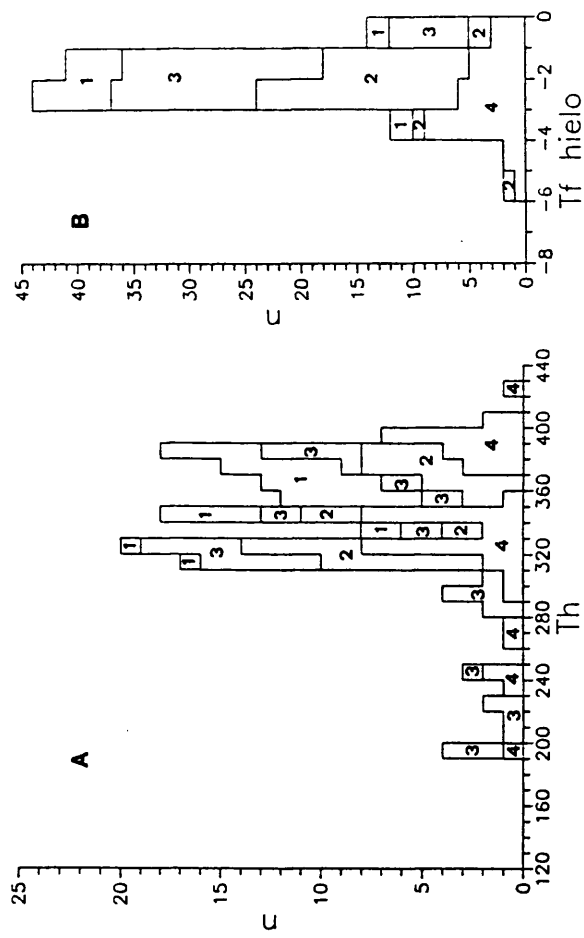


FIG. 63.- Histogramas acumulativos de temperaturas de homogeneización (A) y fusión (B) de inclusiones fluidas del conjunto de la mineralización de Almadenes. (1) Skarn de alta temperatura (Revenga). (2) Episenilita (3) Skarn anfibolítico(4) Granito sillificado.

ROCA	TAMAÑO	RELACION L/V	Temp. Homogeneización	Presión	Fase	Temp. Fusión	Densidad	molaridad	XNaCl	XNa(1) equiv.
SKARN CLINOPIROX.	5-30 µ	60-80	297-382 (340)	82-228 (143)	L	-5.1 ± 0 (-2)	0.62-0.66 (0.66)	0-1.48 (0.60)	0-0.03 (0.01)	0-7.99 (3.37)
SKARN AMFIBOLICO	<20 µ	70-90	308-421 (340)	96-400 (143)	L	-2.7 ± -0.3 (-2)	0.36-0.73 (0.67)	0.09-0.8 (0.60)	0.001-0.01 (0.01)	0.53-4.48 3.37
EPISIENITA	<25 µ	60-80	317-386 (350)	126-257 (182)	L	-3.2 ± 0 (-2)	0.40-0.74 (0.65)	0-0.95 (0.60)	0-0.02 (0.01)	0-5.25 3.37
GRANITO	<10 µ	50-70	286-386 (380)	69-254 (235)	L	-2.2 ± -0.1 (-1)	0.44-0.75 (0.53)	0.03-0.66 (0.3)	0.005-0.02 (0.005)	0.18-1.69 (1.73)
SILICIFICADO			(310)	(92)			(0.70)			
FILONES Q	<20 µ	20-80	272-338 (320)	52-141 (109)	L	-7.8 ± -0.2 (-3)	0.59-0.87 (0.73)	0.06-2.2 (0.89)	0.001-0.03 (0.02)	0.35-11.47 (4.94)
MAVALCUBILLA			329-380 (340)	127-225 (146)	V	(*)	0.07-0.15 (0.09)	(*)	(*)	(*)
GREISEN	<20 µ	20-80	273-358 (310)	56-180 (97)	L	-4 ± -2.5 (-2)	0.56-0.80 (0.72)	0.12-0.74 (0.60)	0.002-0.01 (0.01)	0.7-4.17 (3.37)
MAVALCUBILLA			336-368 (360)	139-205 (186)	V	(*)	0.09-0.18 (0.14)	(*)	(*)	(*)

CUADRO XVII.- Composición de las inclusiones fluidas analizadas en el área de Almadenes. Los datos entre paréntesis son los valores medios más representativos, a los que se han realizado los cálculos posteriores. (*) en las inclusiones que homogeneizan en vapor indica que se asume el vapor como H₂O pura.

favorece este proceso de mezcla.

Finalmente, y a nivel comparativo, CATHELINEAU (1986) cita composiciones de inclusiones fluidas equivalentes en episienitas, con salinidades entre 0 y 10% NaCl equiv., y sin trazas de CO₂ - CH₄, C₂H₆, N₂ ni H₂S, con unas T_m entre 300 y 350°C.

6.4.- CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS.

Los principales datos que se obtienen del estudio preliminar de inclusiones fluidas son:

- * Todos los fluidos de los que se tiene registro en el sistema hidrotermal son fundamentalmente hiposalinos (<8% NaCl equiv.) y pobres en CO₂ (XCO₂<0.05) y otros volátiles. La fase fluida es fundamentalmente acuosa y es muy similar tanto en la alteración sobre el granito como sobre el skarn de Almadenes. Las características de esta fase fluida indican que ésta es seguramente de tipo meteórico.
- * En el caso de los skarns tardíos la corrección de presión es mínima, mientras que en el skarn de alta temperatura esta corrección eleva la temperatura mínima de formación a alrededor de los 450-500°C.
- * En general se observa un descenso de la temperatura de la alteración hidrotermal con el tiempo, desde los 500°C hasta los 200°C. La mayor intensidad de la alteración hidrotermal se produce entre los 300 y 350°C, correspondiente a la formación del granito silicificado, skarn anfibolítico y clorititas, a las que corresponde el mayor volumen de mineralización.
- * Las características del fluido indican que estos skarns son de carácter esencialmente somero, con desarrollo por debajo de 1 kb. de presión de fluidos.

(A)

SKARN CLINOPIROXENITICO MEDIA
PROPIEDADES A BAJAS TEMPERATURAS
TEMP. LIQUIDUS: -2.00 SOLIDO LIQUIDUS: MIELO
PROPIEDADES DE LA HOMOGENEIZACION A LIQUIDO
TEMPERATURA HOMOGENEIZACION: 340.00
PRESION HOMOGENEIZACION: 142.95 BARES
DENSIDAD (G/CC): 0.6658 VOLUMEN MOLAR: 27.6550
COMPOSICION INCLUSION
MOLALIDAD: 0.597 (moles NaCl/kg solvente)
FRACCION MOLAR NaCl: 0.0106
% PESO NaCl: 3.37

ISOCORAS DE POTTER Y BROWN (1977)
EXTRAPOLADAS POR ENCIMA DE 2000 BARES
T Cent.
P (Bares)
400 695
500 1578
600 2473
700 3367
800 4261
900 5155
1000 6049
1100 6943
1200 7837
1300 8731

(B)

FILON NAVALCUBILLA
PROPIEDADES TEMPERATURA HOMOGENEIZACION
T Cent.: 318.00
P (Bares) 109.75
DENSIDAD LIQUIDO (GR/CC): 0.67214
DENSIDAD VAPOR (GR/CC): 0.0636
VOL. ESPECIFICO LIQUIDO (CC/GR): 1.49
VOL. ESPECIFICO VAPOR (CC/GR): 16.04
NUM. ITERACIONES: 1001 CORRECCION MAXIMA: 0.1785E-05

ISOCORAS PARA LIQUIDO Y VAPOR
LAS SEGUNDAS SON PARA LA ECUACION MODIFICADA
DE REDLICH KWONG
T C P(Bares) P(Bares) P(Bares) P(Bares)
350 399 125 486 141
400 865 147 974 158
450 1322 168 1597 177
500 1762 187 1906 192
550 2184 206 2279 207
600 2590 224 2859 226
650 2983 241 3348 243
700 3364 259 3821 259
750 3735 276 4280 276
800 4096 293 4728 293
850 4447 309 5169 309
900 4788 326 5602 325

CUADRO XVIII.- Ejemplos de cálculo para inclusiones de H₂O -NaCl
(programa HALWAT) y H₂O (programa WATER).

VII.- FISICOQUIMICA DE LA ALTERACION HIDROTHERMAL

VII.1.- PRINCIPIOS DEL CALCULO TERMODINAMICO

VII.1.1.- Introduccion y definiciones.

En cualquier paleosistema hidrotermal, tal como es un depósito mineral, no se pueden medir directamente las condiciones fisicoquímicas de formación. Esto ha motivado el desarrollo de una compleja metodología (cálculos teóricos, inclusiones fluidas, composición mineral, geoquímica de rocas, experimentación...) encaminado a la interpretación de las variables termodinámicas en los equilibrios roca-fluido. Actualmente, el avance experimentado por la geoquímica teórica permite describir cuantitativamente gran parte de los procesos más comunes de alteración hidrotermal (sistemas tipo pórfido, filoniano, volcanosedimentario, estratoligado, skarns...) producidos a bajas presiones (<5 kb.) y temperaturas (<600°C). Su extrapolación a mayores temperaturas y presiones está todavía poco estudiada.

La interpretación genética de una mineralización ha de sustentarse en una consistente base petrológica ("ore petrology" de los autores anglosajones). Con ésta, es posible predecir las características del fluido que forma el sistema hidrotermal y/o la mineralización en función de la presión y temperatura mediante un sistema de aproximaciones numéricas de los equilibrios mineral - fluido. Este método se basa en tres mecanismos fundamentales: el análisis paragenético, el estudio de la composición de los minerales y el de la fase fluida. Actualmente es posible el cálculo de las proporciones de los componentes fundamentales mediante procesos cuantitativos iguales a los que se aplican cualitativamente en los haces de Schreinemaker. Este método de cuantificar equilibrios químicos multicomponentes y heterogéneos se basa en una interpretación numérica del balance de masas y ley de acción de masas. La comparación con los fluidos de sistemas geotérmicos actuales, en

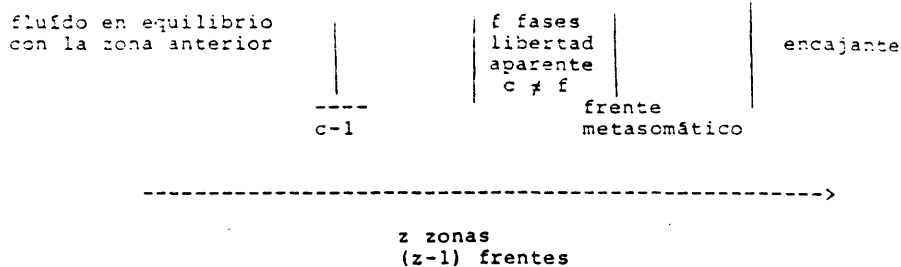


FIG.64.- Esquema resumen del proceso de zonación metasomática. Una evolución metasomática (difusión o infiltración) hacia la izquierda hace que se generen z zonas con (z-1) frentes. En cada uno de ellos un componente del sistema pasa de móvil a inerte y se incrementa en un grado la libertad del sistema. Ligeramente modificado de GUY (1979).

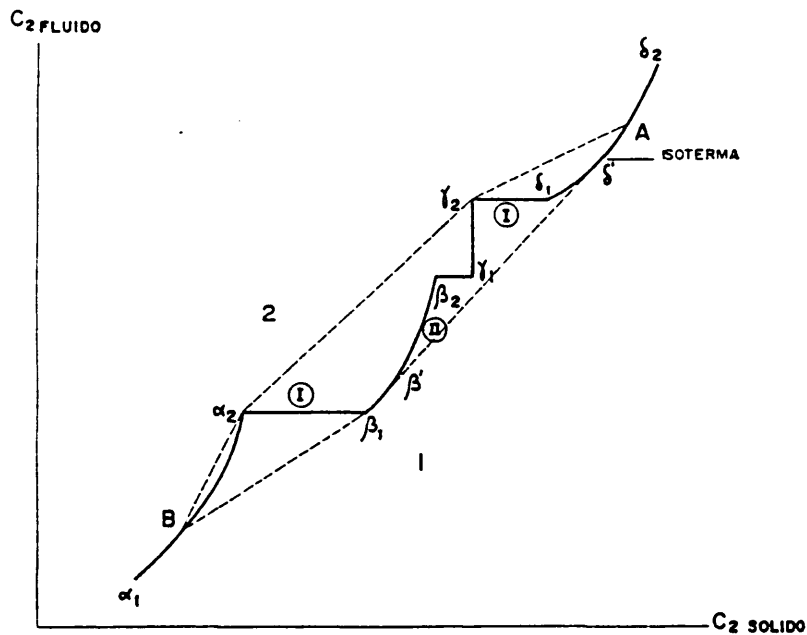


FIG.65.- Evolución de un fluido metasomático infiltracional desde la roca A a la B, con frentes netos (I) y difusos (II). A lo largo de $\alpha_1 - \alpha_2$, $\beta_1 - \beta_2$ y $\delta_1 - \delta_2$ precipitan sucesivos minerales con solución sólida. En 1 a 2 precipita un mineral con composición definida. La velocidad del proceso es proporcional a la tangente de la curva en cualquier punto, disminuyendo a medida que se aleja del origen. C_2 = Composición del fluido y sólido. Tomado de FONTEILLES (1978).

los que localmente existen concentraciones económicas de metales (e.g.- Lardarello, CAVARETTA et al., 1982, Broadlands, Nueva Zelanda, SEWARD y BARNES, 1987, Salton Sea, BIRD y NORTON, 1981, McKIBBEN y ELDERS, 1985) es de gran ayuda para testificar la validez de las interpretaciones.

Siguiendo las convenciones y modelos básicos definidos fundamentalmente por HELGESON et al., (1978), HENLEY et al. (1984) y BOWERS et al. (1984), se citan a continuación las bases fundamentales del tratamiento fisicoquímico de las alteraciones hidrotermales y mineralizaciones asociadas en base a la composición de los fluidos. Estos son disoluciones "ácidas", fundamentalmente acuosas con concentraciones muy variables de cloruros, principalmente el sódico, correlacionables con las que existen actualmente en los campos geotérmicos. Junto al NaCl y agua aparecen cantidades variables de HCO_3^- , HSO_4^- , HS^- , H_2CO_3 , CO_2 , H_2S , KCl, HCl, CaSO_4 , MgSO_4 , H_4SiO_4 y cloruros, sulfatos y otros complejos de distintos metales. Muchos de estos han sido detectados durante el estudio de inclusiones fluidas (e.g., ROEDDER, 1984).

Debido a la gran confusión de datos existente en la actualidad, a la disparidad de datos experimentales y a las distintas convenciones termodinámicas, y con el fin de homogeneizar los resultados se toman los datos expuestos únicamente por los autores anteriormente citados, ya que la mezcla con resultados obtenidos por otros autores (v.g., ROBIE y WALDBAUM, 1968, REED, 1982, MOGRADT, 1982) pueden dar lugar a errores considerables (HENLEY et al., op.ct.).

El cálculo termodinámico como tal es fuertemente teórico y existen gran cantidad de factores, comenzando por la exactitud de los datos de partida, que permiten cuestionarlo como válido si sus conclusiones no se ajustan a lo observado. Otros factores no cuantificables por el momento y cuya influencia actualmente es parcialmente desconocida (HELGESON et al., 1978, ROSE y BURT,

1979) son la influencia del tamaño de grano, la cristalinidad, las relaciones orden-desorden... La precisión de todos los cálculos es discutida por HELGESON et al. (op.cit.) y POWELL (1985).

Sin embargo, la aplicación de ecuaciones termodinámicas en geología tiene la ventaja de que se eliminan los problemas de la metaestabilidad e inestabilidad, factores perturbantes típicos del procedimiento experimental. Hasta el momento los datos obtenidos (ROBIE Y WALDBAUM, 1968, HELGESON et al., 1978, BARTON y SKINNER, 1979) a partir del tratamiento teórico están muy de acuerdo con los datos experimentales.

Los parámetros básicos, las constantes de equilibrio, las reacciones de disociación y equilibrio mineral han sido tomadas de o basadas en HELGESON (1969), HELGESON y KIRKHAM (1974a y b), WALTHER y HELGESON (1977), HELGESON et al. (1978), BIRD y HELGESON (1981), HELGESON et al. (1981) y BOWERS et al. (1984) y tratadas mediante el programa SUPCRT (HELGESON et al., 1978) para el caso de los equilibrios sólido-sólido y sólido-fluido. Sin embargo, la base de datos de este programa y la propia metodología de cálculo no son suficientes para el cálculo preciso de equilibrios entre especies acuosas o de minerales con especies acuosas distintas del ión simple, sobre todo a bajas temperaturas y presiones; por ello, estos cálculos han sido realizados a partir de las premisas de HELGESON (1969) o a partir de las constantes termodinámicas publicadas por distintos autores (WALSHE y SOLOMON, 1981, WALSHE, 1986, CRAIG y BARTON, 1973, OHMOTO, 1972, AHMAD et al., 1987 y SEWARD y BARNES 1987). Asimismo, se han incorporado a la base de datos de SUPCRT datos termodinámicos para el cálculo de cloritas (WALSHE, 1986) y algunos minerales metálicos. Ya que todas las ecuaciones y constantes de equilibrio obtenidas son para actividad unidad de los minerales y agua, se han realizado los programas FUGCO y LOGK que permiten recalcular las constantes de equilibrio para soluciones sólidas y procesos de inmiscibilidad en el sistema

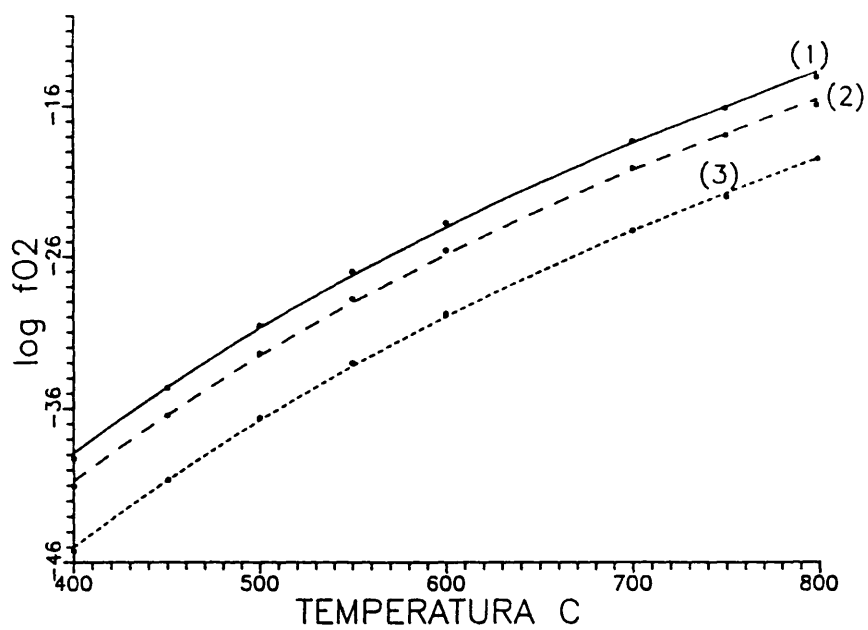


FIG.66.- Desplazamiento de la curva de equilibrio de la reacción $3Ad = 9Wo + 2Mt + 0.5O_2$ en el campo fO_2 -T por variación de la actividad de la andradita. (1) $a_{Ad}=1$ (2) $a_{Ad}=0.5$ (3) $a_{Ad}=0.1$. No se ha considerado el desplazamiento de esta reacción por otras.

H₂O - CO₂ - NaCl. Salvo que se indique lo contrario, los datos termodinámicos de los minerales, fluidos e iones han sido extraídos de la base de datos del programa SUPCRT y de sus posteriores modificaciones (v.1984, BOWERS et al., op.cit., JACKSON y HELGESON, 1985).

Las bases teóricas generales y la metodología de cálculo de estas constantes de equilibrio a diferentes presiones y temperaturas se encuentra suficientemente desarrollada en los trabajos de ROBIE y WALDBAUM (1968), HELGESON et al., (1978), FLOWERS y HELGESON (1983) y POWELL (1985).

VII.1.2.- Simplificaciones y convenciones adoptadas

La complejidad de los procesos hidrotermales, y especialmente de los skarns, hacen necesarias diversas simplificaciones para poder estudiar termodinámicamente el conjunto. Aunque la evolución de un proceso hidrotermal es una serie continua multicomponente, con variaciones de la presión, temperatura o de las actividades de los componentes en las fases (iones, fluidos o minerales con sus correspondientes soluciones sólidas más o menos continuas), para explicar su evolución necesario establecer una serie de hitos que permiten cuantificar en ellos los distintos procesos hidrotermales. Por eso, a partir de los datos geotermobarométricos discutidos en cada capítulo se hace un tratamiento termodinámico de cada asociación referida a unas variables termodinámicas medias para cada estadio. Las convenciones adoptadas son:

- El estado standard para fluidos y sólidos puros a cualquier presión y temperatura es la actividad unidad. Este hecho no es cierto para minerales con solución sólida y para fluidos con mezcla de componentes gaseosos o salinidades apreciables (vg.-superiores a la del agua de mar).
- La mayor parte de las fases sólidas no son términos extremos y por lo tanto se han de realizar correcciones en las constantes de equilibrio que asuman las distintas actividades; esto puede afectar sensiblemente la topología de los

sistemas, tal como se observa en la FIG.66. Para la interpretación de las distintas paragénesis existentes se toman habitualmente los valores medios de las actividades de los componentes en los minerales. La existencia de términos intermedios de minerales con solución sólida no indica necesariamente que los términos extremos sean paragenéticos entre sí. Finalmente, existen componentes (Mn en granates y piroxenos, Al en esfenas,...) cuya influencia no ha sido cuantificada y no son por lo tanto estudiados.

Si no se indica lo contrario, la actividad de los sólidos en los diagramas posteriores es unidad, excepto en la epidota pura, cuya actividad es la equivalente a la de la pistacita₃₃. Para los minerales no observados se ha asumido la actividad unidad, excepto para las epidotas y/o granates (BIRD y HELGESON, 1980) o anfíboles y piroxenos; en estos últimos la actividad se ha supuesto condicionada por el coeficiente de reparto con el otro mineral del par estable en la paragénesis según las ecuaciones de BIRD y HELGESON, (1980) y JOHNSON y NORTON, (1985). La actividad de los minerales analizados se ha asumido, excepto para la epidota, como independiente de la P y T y se ha calculado según el método descrito en el ANEXO III según los procedimientos de HELGESON et al., 1978, BIRD y HELGESON (1980) y BIRD y NORTON (1981) y se muestra en los CUADROS XXVIII y XXIX. La actividad de la epidota es dependiente de la temperatura y se ha calculado mediante el programa ACTEPIDO (ANEXO IV) siguiendo el método de BIRD y HELGESON (1980, CUADRO XIX).

- El estado standard del vapor de agua es la fugacidad unidad del gas hipotético perfecto a 1 bar y cualquier temperatura, siendo la fugacidad y actividad relacionables en cualquier condición de P y T mediante la expresión:

$$(1) f_{H_2O} \text{ real} / f_{H_2O} \text{ pura} = \text{actividad}$$

siendo la actividad del agua líquida igual a la de la fase

X pista. = .01		X clzois = .99	
Temp	6	A epid.	A clzo.
250	0.9236	0.0324	0.9700
300	0.8990	0.0332	0.9700
350	0.8727	0.0341	0.9700
400	0.8454	0.0350	0.9700
450	0.8176	0.0359	0.9700
500	0.7899	0.0369	0.9700
550	0.7626	0.0379	0.9700
600	0.7358	0.0389	0.9700

X pista. = .1		X clzois = .9	
Temp	6	A epid.	A clzo.
250	0.9236	0.3233	0.7002
300	0.8990	0.3310	0.7004
350	0.8727	0.3393	0.7006
400	0.8454	0.3479	0.7009
450	0.8176	0.3566	0.7012
500	0.7899	0.3653	0.7017
550	0.7626	0.3739	0.7022
600	0.7358	0.3822	0.7027

X pista. = .2		X clzois = .8	
Temp	6	A epid.	A clzo.
250	0.9236	0.6446	0.4014
300	0.8990	0.6582	0.4025
350	0.8727	0.6722	0.4040
400	0.8454	0.6861	0.4059
450	0.8176	0.6995	0.4082
500	0.7899	0.7121	0.4109
550	0.7626	0.7237	0.4139
600	0.7358	0.7344	0.4170

X pista. = .3		X clzois = .7	
Temp	6	A epid.	A clzo.
250	0.9236	0.9478	0.1109
300	0.8990	0.9560	0.1178
350	0.8727	0.9625	0.1261
400	0.8454	0.9676	0.1352
450	0.8176	0.9715	0.1448
500	0.7899	0.9745	0.1544
550	0.7626	0.9768	0.1638
600	0.7358	0.9787	0.1728

X pista. = .333		X clzois = .666	
Temp	6	A epid.	A clzo.
250	0.9236	1.0000	0.0367
300	0.8990	1.0000	0.0479
350	0.8727	1.0000	0.0596
400	0.8454	1.0000	0.0713
450	0.8176	1.0000	0.0829
500	0.7899	1.0000	0.0940
550	0.7626	1.0000	0.1046
600	0.7358	1.0000	0.1146

CUADRO XIX.- Variación de la actividad de la epidota en función de la temperatura para la solución sólida pistacita-clinozoisita. Basado en las ecuaciones de BIRD y HELGESON (1980).

vapor a lo largo de la curva de saturación.

- En los gases puros la convención adoptada es la fugacidad unidad referida a 1 bar y a cualquier temperatura.
- Para las especies acuosas la actividad unidad corresponde a la disolución 1 molal referida a una dilución infinita a cualquier presión y temperatura (BOWERS et al., 1984).
- La variación de la constante de equilibrio de una reacción producida por ΔV_{molar} de los sólidos por la variación de presión es mínima (HELGESON et al., 1978, EASTOE, 1982, BROWN y ESSENE, 1985). Esta variación por efecto de la presión también se asume negligible en el caso de que intervengan fluidos minoritarios en el sistema (O_2 , S_2 , CH_4 ...). Sin embargo, las constantes de equilibrio varían sensiblemente con la presión si en la reacción intervienen el H_2O o CO_2 .
- La fase fluida responsable del proceso de skarnificación está compuesta mayoritariamente por agua. Además, junto con el CO_2 existen otros gases disueltos en proporciones muy pequeñas, tales como el H_2 , CH_4 , O_2 , S_2 ...; de ellos el CO_2 , O_2 y S_2 suelen ser los más importantes, pues aunque se suelen presentar en proporciones generalmente muy pequeñas, definen convenientemente la composición y estabilidad de los minerales. Los otros gases minoritarios no tienen gran influencia. Así, mientras que los skarns cálcicos y magnésicos sin Fe se pueden representar en los diagramas T- XCO_2 , los skarns cálcicos ricos en Fe necesitan su definición en el espacio T- XCO_2 - fO_2 - fS_2 .
- La presión de fluidos está compuesta únicamente por PH_2O y PCO_2 , ya que estos dominan (>95%) en la fase fluida. El resto de los componentes (mayoritariamente C-S-O-H-F-Cl) y solutos aparecen en pequeña proporción (<5% por lo general). La introducción de otros componentes en baja concentración produce pequeñas distorsiones de las curvas de equilibrio.
- No existe mezcla ideal de CO_2 y H_2O (FLOWERS y HELGESON, 1983, BOWERS y HELGESON, 1983a) por encima de la curva líquido-vapor (L-V, FIG.67 y 68); por debajo de ella existe inmiscibilidad casi absoluta entre ambas fases. La introducción de CO_2 en el

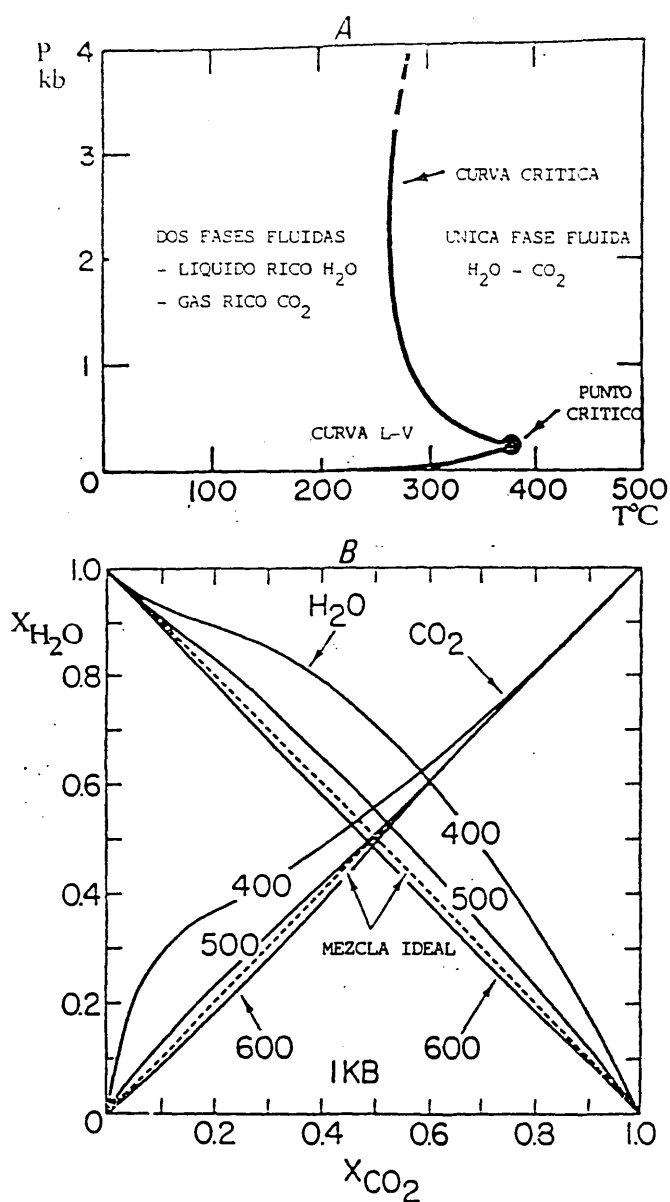


FIG.67.- a) Relaciones entre fases en el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ a las temperaturas y presiones de interés. (Tomado de HELGESON et al., 1978). b) Relaciones actividad - composición de la fase fluida para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ a 1 kb. y 400, 500 y 600 $^\circ\text{C}$ (FLOWERS y HELGESON, 1983). Las líneas de trazos representan miscibilidad ideal.

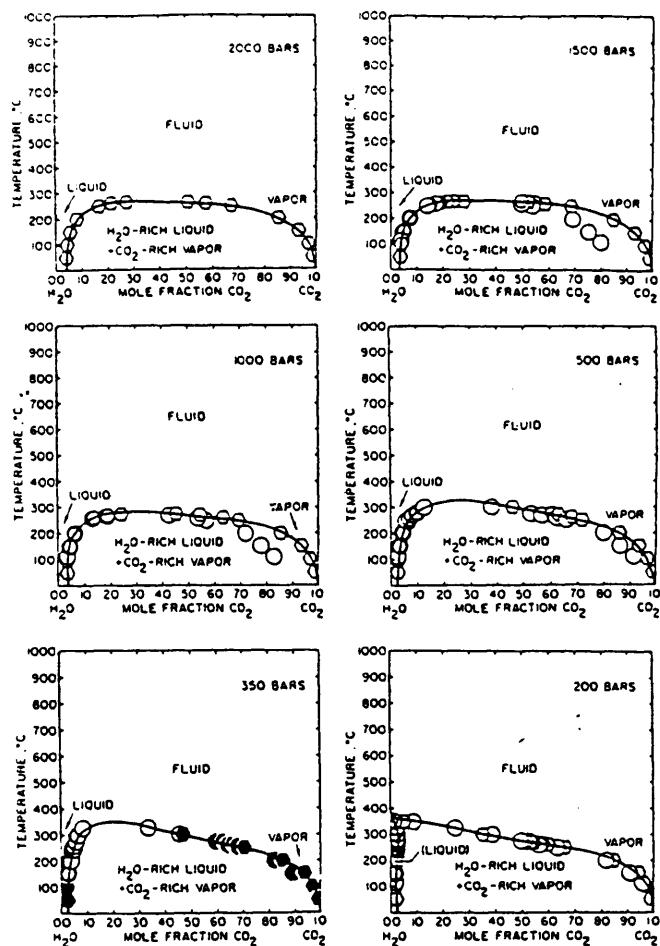


FIG.68.- Campos de miscibilidad e inmiscibilidad para la mezcla H₂O - CO₂ a diferentes presiones. (Tomado de BOWERS y HELGESON, 1983a).

PROCESO FUGAC										
Presión = 1.00										
T°C	fm20	fm02	MISCIBILIDAD IDEAL				MISCIBILIDAD PARCIAL			
			fm20	fm02	fm20	fm02	fm20	fm02	fm20	fm02
25	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
50	0.120	0.120	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
75	0.387	0.387	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
100	0.694	0.694	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
125	1.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
150	1.307	1.307	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
175	1.614	1.614	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
200	1.921	1.921	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
225	2.228	2.228	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
250	2.535	2.535	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
275	2.842	2.842	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
300	3.149	3.149	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
325	3.456	3.456	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
350	3.763	3.763	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
375	4.070	4.070	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
400	4.377	4.377	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
425	4.684	4.684	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
450	4.991	4.991	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
475	5.298	5.298	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
500	5.605	5.605	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
525	5.912	5.912	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
550	6.219	6.219	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
575	6.526	6.526	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
600	6.833	6.833	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Presión = 500 bar										
T°C	fm20	fm02	MISCIBILIDAD IDEAL				MISCIBILIDAD PARCIAL			
			fm20	fm02	fm20	fm02	fm20	fm02	fm20	fm02
25	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
50	0.100	0.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
75	0.300	0.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
100	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
125	0.700	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
150	0.900	0.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
175	1.100	1.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
200	1.300	1.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
225	1.500	1.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
250	1.700	1.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
275	1.900	1.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
300	2.100	2.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
325	2.300	2.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
350	2.500	2.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
375	2.700	2.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
400	2.900	2.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
425	3.100	3.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
450	3.300	3.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
475	3.500	3.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
500	3.700	3.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
525	3.900	3.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
550	4.100	4.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
575	4.300	4.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
600	4.500	4.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Presión = 1000 bar										
T°C	fm20	fm02	MISCIBILIDAD IDEAL				MISCIBILIDAD PARCIAL			
			fm20	fm02	fm20	fm02	fm20	fm02	fm20	fm02
25	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
50	0.100	0.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
75	0.300	0.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
100	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
125	0.700	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
150	0.900	0.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
175	1.100	1.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
200	1.300	1.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
225	1.500	1.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
250	1.700	1.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
275	1.900	1.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
300	2.100	2.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
325	2.300	2.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
350	2.500	2.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
375	2.700	2.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
400	2.900	2.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
425	3.100	3.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
450	3.300	3.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
475	3.500	3.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
500	3.700	3.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
525	3.900	3.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
550	4.100	4.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
575	4.300	4.300	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
600	4.500	4.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

CUADRO XX.- Fugacidad del CO₂ y actividad y fugacidad del agua en condiciones de miscibilidad total e inmiscibilidad parcial en el sistema H₂O-CO₂-NaCl para las condiciones medias de la mineralización de Almadenes según el modelo de BOWERS y HELGESON (1963a). γ_X = coeficiente de fugacidad del fluido X. $fugX$ = fugacidad del fluido X (inmiscibilidad parcial) $fugX_{act}$ = fugacidad teórica del fluido X (miscibilidad total) $actX$ = actividad del fluido X.

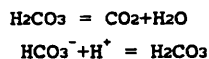
sistema (sobre todo por encima de $X_{CO_2} = 0.01$) hace intervenir un factor de solvatación dependiente de los iones en solución y referida a la cantidad de solutos como NaCl equivalente (BOWERS Y HELGESON, 1983 a y b, BOWERS et al., 1984). La influencia de la salinidad es considerable sobre la actividad del agua (FIG.69), y menor en la del CO_2 , ya que la mayor parte de las sales se encuentran disueltas en la primera.

La actividad y fugacidad del agua y CO_2 se han basado en el análisis de inclusiones fluidas y en las ecuaciones de equilibrio del SUPCRT y BOWERS y HELGESON (Programa FUGCO, 1983a y b). Las fugacidades de especies gaseosas accesorias se han calculado a partir de los diagramas fO_2 - fS_2 -T y los equilibrios químicos. El complejo desarrollo matemático de las ecuaciones de cálculo de las fugacidades del H_2O y CO_2 está informatizado en el programa FUGCO (BOWERS y HELGESON, 1985) modificado (FUGLOG, ANEXO IV). En el CUADRO XX se han representado la actividad del agua y las fugacidades de los principales componentes gaseosos en las condiciones geológicas de interés para la mineralización de Almadenes (1000, 500 bars y L-V). Se asume por lo tanto, inmiscibilidad parcial para todos los procesos que aparecen por encima de los 400°C y 500 bars de presión, límite hasta el cual están bien establecidas las curvas de equilibrio; por debajo de este límite, y en ausencia de datos fiables, se asume miscibilidad ideal. Sin embargo, las bajas concentraciones de CO_2 y NaCl hacen que estas fugacidades no se alejan apreciablemente de las reales.

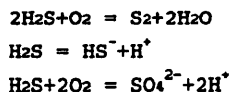
La comparación de los datos obtenidos mediante estas ecuaciones con datos experimentales e inclusiones fluidas (ROEDDER, 1984, NICHOLLS y CRAWFORD, 1985) confirma la existencia de estos procesos de inmiscibilidad. La aplicación de esta teoría de inmiscibilidad a equilibrios con CO_2 - H_2O , sobre todo a altas fracciones molares de CO_2 ha modificado sensiblemente la topología de dichos equilibrios (BOWERS y HELGESON, 1983b), haciendo las curvas menos convexas y

elevando las temperaturas de equilibrio para una fracción molar de CO_2 dada.

- Para los gases presentes en concentraciones mucho menores (O_2 , S_2 , H_2 , CH_4 , ...) se asume la miscibilidad ideal y por lo tanto sus fugacidades han sido calculadas mediante la ecuación de REDLICH-KWONG (modificada por HOLLOWAY, 1973, 1977 para procesos geológicos, en HELGESON et al., 1978).
- Los procesos de oxidación-reducción (representados en función de la $f\text{O}_2$) y sulfidización ($f\text{S}_2$, asumiéndola como representativa de la ΣS , OHMOTO, 1972) son muy característicos de los procesos hidrotermales y aunque el S_2 y O_2 están en proporciones relativas muy accesorias, los diagramas $f\text{O}_2$ - $f\text{S}_2$ -T reflejan muy bien la evolución del fluido (BARTON y SKINNER, 1979). Finalmente, las relaciones del CO_2 y S_2 con sus especies acuosas, $f\text{O}_2$, pH y salinidad de los fluidos han sido estudiadas por OHMOTO (1972).
- El CO_2 en los cálculos (bien como XCO_2 , mCO_2 o $f\text{CO}_2$) está referido al conjunto de sus especies acuosas, ya que el CO_2 como tal es poco abundante en las disoluciones hidrotermales (OHMOTO, 1972) y aparece fundamentalmente en forma de HCO_3^- y en menor grado H_2CO_3 . Estas especies están relacionadas con la $f\text{CO}_2$ mediante las reacciones:



- De la misma manera, la $f\text{S}_2$ representa la fugacidad del conjunto de las especies acuosas de S, que son fundamentalmente H_2S y en menor grado, HS^- y ΣSO_4^{2-} , que engloba al conjunto de los sulfatos. Se relacionan entre sí y con la $f\text{S}_2$ mediante las reacciones:



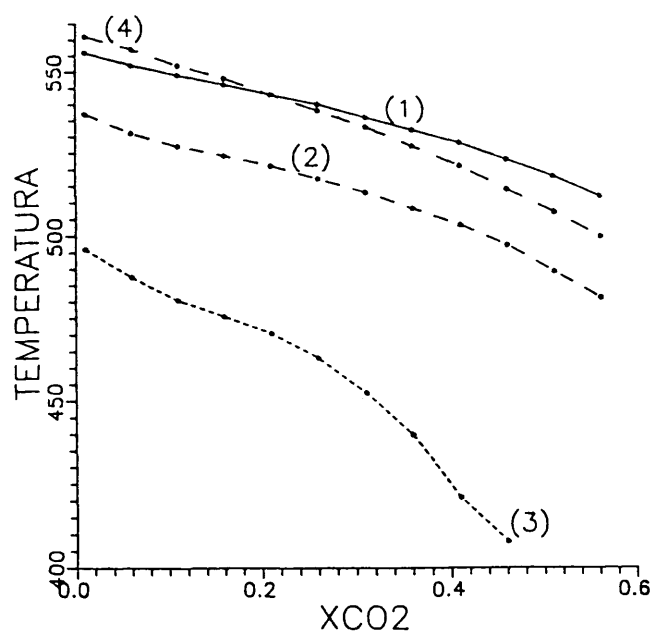


FIG.69.- Influencia de la salinidad y fracción molar de CO₂ sobre la actividad del agua. Desplazamiento de la curva de equilibrio $Ms + Q = FK + And + Q$, asumiendo mezcla no ideal de H₂O - CO₂ - NaCl (BOWERS y HELGESON, 1983a). (1) XNaCl=0 (2) XNaCl=0.2 (3) XNaCl=0.5 (4) Mezcla ideal. Basado en las ecuaciones de BOWERS y HELGESON (1984), programas FUGCO y SUPCRT.

- Por debajo de los 600°C y 5 kb de presión, rango en el que se encuentran incluidos la mayor parte de los skarns, los solutos se encuentran en las disoluciones de forma iónica y en sus relaciones se pueden expresar como tales (BOWERS et al., 1984), excepto la sílice que se toma como SiO₂ total y que engloba al H₄SiO₄ y en menor grado H₃SiO₄⁻ (WALTHER y HELGESON, 1977), y los compuestos de C y S ya citados previamente. Los metales aparecen en una gran variedad de compuestos (BARNES, 1979, BARNES y SEWARD, 1987, CRERAR et al., 1985, EUGSTER, 1985, 1986) cuyos campos de estabilidad dependen del pH, fO₂ y mES. A mayores temperaturas dominan los equilibrios moleculares y su estudio es mucho más complejo; la ausencia de datos sobre el estado de sustancias en las disoluciones, hace que actualmente (BEANE y TITLEY, 1979) se asuman por defecto como de tipo iónico.
- En las disoluciones diluidas (caso de los metales en disoluciones hidrotermales) y a las presiones de interés, la actividad del solvente tiende a ser ideal o a seguir la ley de Raoult, siendo su actividad o fugacidad equivalente a la presión parcial. En las mismas condiciones la actividad del soluto es proporcional a la fracción molar de éste. En estas se cumple que:

$$(2) \quad a_i = m_i \gamma_i \quad (\text{HENLEY et al., 1984})$$

y en el caso de los gases

$$(3) \quad X_i \approx f_i$$

Las propiedades molares de las especies acuosas como componentes iónicos se calculan en base a la ecuación modificada de Debye-Hückel, cuyos parámetros se encuentran tabulados (HENLEY et al., 1984). Esta ecuación presenta la limitación de ser solo aplicable a verdaderas soluciones iónicas. El coeficiente de actividad del soluto se calcula mediante la expresión:

$$(4) \quad -\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 I^{1/2}}{(1+a_i BI^{1/2})} + bI$$

donde Z es la carga iónica (tabulada en Henley et al., 1984) e I la fuerza iónica que es equivalente a:

$$(5) \quad I = \frac{1}{2} (\sum_i z_i^2) = (mNa^+ + 4 mCa^{2+} + mK^+ + mCl^-)/2$$

siendo muchas veces equivalente a la salinidad de la solución ($I \approx mNa^+ + mK^+$ OHMOTO, 1972). A, B, a_i y b son constantes (A y B constantes de Debye-Hückel dependientes de la densidad y constante dieléctrica del fluido y PH_2O a cada presión y temperatura, a_i depende de cada ión y b varía entre 0.03 y 0.05 en soluciones hasta 3 m y temperaturas cercanas a los 250°C, HENLEY et al., 1984). a_i y Z de los principales iones se encuentran tabuladas en HELGESON (1969) y HENLEY et al. (1984); en los iones desconocidos se pueden asumir valores de los mas similares (AHMAD et al., 1987). Los parámetros de Debye-Hückel, A y B se encuentran tabulados en HELGESON y KIRKHAM (1974). En el caso de solutos no polares γ_i es cercano a la unidad.

- La temperatura a lo largo de cada uno de los procesos metasomáticos (i.e. cada etapa de la evolución del skarn) se supone constante, sin que existan gradientes de temperaturas en ambientes geológicos restringidos (<100 mt.). Unicamente en el caso de Cerro de Almadenes este postulado puede no ser totalmente cierto, pero la ausencia de datos globales obligan a considerar la temperatura como homogénea.
- Los datos numéricos calculados están sujetos a la propagación de los errores en los datos termodinámicos y en las constantes de equilibrio, por lo que los resultados son solo aproximados.

VII.2.- FORMACION DE LOS SKARNS. EVOLUCION TEORICA.

VII.2.1.- Aspectos termodinámicos fundamentales

Aunque el desarrollo de un skarn, como tal proceso metasomático, necesita una anomalía térmica (metamorfismo

regional o actividad ígnea), es condición fundamental para su génesis la existencia de un movimiento o flujo de componentes en fluidos. Una alteración metasomática, como proceso interactivo entre un fluido y una roca, supone la transformación de una paragénesis inicial a otra posterior, formada por minerales más estables en las nuevas condiciones de presión, temperatura y composición del fluido. En la actualidad se ha desarrollado un complejo modelo matemático desarrollado sobre la teoría metasomática inicial de KORZHINSKII (1959, 1967), seguido por THOMPSON (1959) y posteriormente por gran número de autores (vg.- KERRICK, 1977, FONTEILLES, 1978, PASCAL, 1979, GUY, 1979, 1984) que han discutido matemática y experimentalmente el modelo. La evolución metasomática es interpretada en base a la regla de las fases (KHORZINSKII, 1970) que postula que la totalidad de las fases existentes quedan definidas por los grados de libertad del sistema, los componentes en él existentes y las condiciones impuestas por el mismo. En general en todo proceso metasomático, tanto en el caso de un skarn como en el de otra alteración hidrotermal, se encuentran las siguientes características comunes (ROSE y BURT, 1979):

- El tamaño de las zonas varía dependiendo de la velocidad de transformación metasomática. Ciertas zonas, por lo tanto, pueden desaparecer o variar su anchura con el tiempo.
- La estabilidad de una asociación mineral queda definida por la temperatura, presión y composición de la fase fluida y del protolito.
- Las reacciones químicas características son de deshidratación, decarbonatación e hidrólisis, a las que se añaden las redox, de cinética mucho más lenta, pero que juegan un papel fundamental en la evolución si el Fe, Mn, S y C se encuentran en la roca, pues su estado de oxidación y comportamiento dependen de la fO_2 y pH.

El equilibrio en un proceso metasomático es un concepto teórico, aunque en cualquier modelo geoquímico (THOMPSON, 1959, ROSE y BURT, 1979) se supone que en pequeños volúmenes de roca

todas las fases (fluidos y sólidos) están en equilibrio local.

La percolación de especies acuosas en un fluido, inicialmente homogéneo, a través de una roca uniforme produce una sucesión de zonas metasomáticas en el espacio. Estas zonas se separan por los ya definidos frentes metasomáticos, en los que existe un gradiente de concentración relativa (el valor de éste es « en el frente) y caracterizados por la aparición o desaparición de una fase, aunque siempre existe una tendencia a la reducción del número de minerales del sistema ($\phi \rightarrow 1$, KHORZINSKII, 1970) hasta llegar a dar zonas incluso monominerales. Una amplia discusión teórica ha sido realizada por FONTEILLES (1978) Y GUY (1979).

En cada una de las zonas metasomáticas existe, salvo en el frente, un equilibrio entre la paragénesis mineral y el fluido, apareciendo una movilización progresiva de los componentes químicos, con paso gradual de inerte a móvil. En el frente metasomático (KHORZINSKII, op.ct.) existe un cambio brusco de la composición del fluido y paragénesis. En éste siempre se cumple que:

$$(1) \text{ Composición fluido} = f(\text{composición sólido})$$

y el plano se define como isoterma. Esta relaciona, a temperatura y presión definidas, las concentraciones de un componente en el fluido y sólido.

Así, la reacción del fluido con la roca inicial (r_0) define una asociación (r_1) que se completa al llegar al equilibrio y quedando, por lo tanto, el fluido con una composición f_1 . El incremento de fluido posterior con composición f_0 reacciona inicialmente con la asociación r_1 para dar la roca r_2 (mas fluido f_2) y posteriormente con la roca inicial r_0 para producir r_1 y f_1 , definiendo sucesivamente una serie de zonas metasomáticas, en las que de una a otra cambia radicalmente la composición de la roca y fluido. Por lo tanto, lo más

característico del proceso metasomático es que a partir de un fluido homogéneo y un sólido, también homogéneo, pero ambos en desequilibrio entre sí, se produce una disolución y un sólido discontinuos en un tiempo finito, dependiendo las características de estos de la composición del fluido, del protolito y de la presión y temperatura. El flujo de fluidos a lo largo de la roca (= sistema) se realiza mediante dos procesos fundamentales y extremos (KHORZINSKII, 1970, KERRICK, 1977, GUY, 1979), existiendo todos los términos intermedios entre ambos. La FIG.64 (GUY, op.ct.) representa el aspecto gráfico del modelo de zonación metasomática.

En este proceso intervienen fundamentalmente dos factores, el tiempo que se necesita para alcanzar ese equilibrio y la escala a la que se alcanza éste.

- (1) La cinética de un equilibrio sólido-sólido es mínima, mientras que los sistemas con fluido-roca alcanzan el equilibrio a mayor velocidad (10 veces más rápidas que las primeras incluso a baja temperatura, BARTON y SKINNER, 1979), y son superiores a la capacidad percolante del fluido por encima de los 300°C, (GUY et al., 1983) y los fluido-fluido son casi instantáneos (BARTON et al., 1977). La existencia de reacciones mayoritariamente de tipo sólido-fluido en los skarns permite considerar que el equilibrio es muy rápido y la cinética del proceso metasomático está únicamente condicionada por la velocidad de fluido percolante.
- (2) El factor escala es dependiente del factor tiempo y de la cantidad de fluido percolante. Esto implica que en volúmenes de roca lo suficientemente grandes, siempre existirán porciones de ésta en desequilibrio.

La existencia de un sistema en equilibrio completo es difícil de demostrar, aunque a efectos geológicos se supone que éste existe (BARTON y SKINNER, 1979) si los minerales existentes son texturalmente sincrónicos y paragenéticos y no se observan

texturas petrográficas de desequilibrio (reacción o disolución) entre ellos. La definición de este equilibrio entre paragénesis es fundamental en el tratamiento termodinámico en geología, ya que permite la cuantificación del sistema (HELGESON et al., 1978) mediante reacciones químicas. Por ello, a una presión y temperatura dadas, es posible definir las características de la fase fluida (FLOWERS y HELGESON, 1983).

Los skarns son sistemas con altas relaciones fluido/roca caracterizados por formarse en sistemas geológicos abiertos, no isoquímicos y en los que a priori no existen componentes perfectamente inertes a lo largo de todo el proceso (BROWN y ESSENE, 1985). A su vez, la existencia de pocas fases en equilibrio y la gran variedad de asociaciones, con amplio rango de solución sólida, implica grandes dificultades para la interpretación exacta de las variables intensivas y grados de libertad (P-T-X_{fluido}) de éste. La situación se complica debido a la poca cantidad de datos experimentales existentes y la dificultad de cuantificar todas las variables del proceso (papel de elementos traza, variaciones de volumen, transferencia de masas...).

VII.2.2.- El proceso metasomático. Difusión e infiltración

En el proceso de infiltración el transporte metasomático se realiza por flujo del fluido a través de discontinuidades (mayores o poros) debido a gradientes de presión. KALAYDJIAN (1983) ha desarrollado un complejo modelo matemático teórico para el mecanismo infiltracional en el que partiendo de unos valores de presión, temperatura, porosidad y velocidad de avance, es posible observar la evolución del frente metasomático y las distintas zonas. La evolución implica un proceso termodinámicamente irreversible, dependiendo el desarrollo de las distintas zonas y frentes metasomáticos de la composición del fluido, viscosidad de éste, porosidad y composición de la roca, tipos de reacción y transferencia de masas...

En los procesos de difusión el fluido se considera en un estado cinéticamente inerte, desplazándose los componentes por gradientes de potencial químico a lo largo del fluido intergranular durante largos lapsos de tiempo y entre conjuntos (roca-fluido o fluido-fluido) incompatibles. Este desarrollo es de tipo bidireccional al intercambiarse los dos fluidos, apareciendo cambios regulares entre las zonas y una variación constante en la composición del fluido. La secuencia mineral muestra fuertes cambios composicionales entre zonas, mientras que los minerales con solución sólida muestran cambios progresivos de composición. Esta evolución es aplicable a zonas de poca potencia, pero nunca a grandes masas, ya que las fuerzas de movilización para procesos difusivos (EINAUDI y BURT, 1982) disminuyen con la anchura de la zona.

La evolución de tres fluidos A, B, y C con un único componente (FIG.65) aparece como tres curvas cuya distribución y pendiente depende de la isoterma. Según la forma de la curva, las disoluciones diluidas avanzan de una manera más rápida (curva cóncava) que las saturadas, mientras que en las curvas de tipo convexo ocurre lo contrario. En este segundo caso las zonas aparecen con poca potencia, mientras que en el primero ésta es mayor.

En los procesos metasomáticos ligados a skarns perigraníticos dominan los procesos de tipo infiltracional, mucho más efectivos a largas distancias que los difusivos, mientras que estos últimos predominan en los skarns de reacción. Sin embargo, en los skarns s.s lo más frecuente es que existan los términos intermedios entre los dos mecanismos, sobre todo cerca del origen, donde la superposición de difusión sobre infiltración suaviza los frentes metasomáticos. También se observa la presencia local de procesos intermedios debido a la existencia de mecanismos difusivos donde la velocidad del fluido es menor, como por ejemplo, en zonas muy distales o en direcciones perpendiculares a la de máximo flujo.

La discriminación entre ambos tipos de proceso es difícil, aunque KERRICK (1977) propone una separación basada en las relaciones de los zonados en los distintos minerales con solución sólida. La existencia de "plateaus" composicionales en los zonados son típicos de los procesos infiltracionales al tener el fluido una composición homogénea en cada zona. Un salto de zona implica un cambio brusco en la composición del mineral. Al contrario, la existencia de cambios composicionales graduales a lo largo de una zonación del mineral parecen corresponder mejor a procesos de tipo difusivo.

Los criterios geológicos para la diferenciación entre ambos tipos de proceso son mayoritariamente los descritos en el apartado II.1, ya que en los skarns de reacción dominan los procesos difusivos y en los skarns s.s. los infiltracionales.

VII.3.- CONDICIONES DE TEMPERATURA Y PRESION

El cálculo de las características fisicoquímicas del fluido ligado a la formación de la mineralización necesita el conocimiento previo de las variables presión litostática (P_l), presión de fluidos (P_f) y temperatura. Los valores de estas variables se pueden precisar de distintas maneras: a partir del estudio de campos de estabilidad de los minerales mediante el análisis paragenético, mediante el estudio de coeficientes de reparto entre distintos minerales y a partir de los datos de inclusiones fluidas. La aplicación de estos procedimientos plantea el problema de la posible ausencia de equilibrio en los sistemas mineral-mineral o mineral-fluido que tamponan una determinada variable intensiva. En este caso el valor de la variable obtenido es falso.

Para conocer la trayectoria P_l - P_f - T -tiempo del sistema hidrotermal nos vamos a basar en la determinación de las condiciones P - T medias de cada uno de los tipos de alteración descritos en el Cap.III (CUADROS V, VII y X). Estos valores son

la base para el cálculo posterior de las restantes variables intensivas del sistema (fO_2 , fS_2 , pH, actividades de los componentes, etc.). La composición de los minerales que pueden admitir un amplio rango de solución sólida es función de estas variables; por lo tanto, para calcularlas han de tenerse en cuenta las propiedades termodinámicas de las disoluciones expresadas por las actividades de sus miembros (end members).

Aunque en este capítulo se incluyen también los datos geotermobarométricos obtenidos en rocas hidrotermales desarrolladas sobre rocas ígneas básicas y gneises, no se profundiza en su evolución fisicoquímica, por estar fuera de la mineralización de Almadenes propiamente dicha. Por lo tanto, el análisis se centra exclusivamente en las rocas hidrotermales desarrolladas sobre los granitoides y mármoles.

VII.3.1.- Aspectos geobarométricos

La determinación de la presión en sistemas hidrotermales ha planteado siempre más problemas que la de las temperaturas de formación; la ausencia de geobarómetros fiables obliga, por lo general, a trabajar con aproximaciones. Esto es debido a que en estos sistemas generalmente epizionales, los equilibrios son más sensibles a la temperatura y composición del fluido que a la presión.

Estos sistemas someros plantean, además, la difícil discriminación entre presión litostática (P_l) e hidrostática o de fluidos (P_f). Ambas se pueden considerar equivalentes en sistemas no conectados con la superficie, mientras que en sistemas conectados con ella la presión hidrostática es por lo general muy inferior a la litostática. Entre ambos casos pueden existir todo tipo de situaciones intermedias (FIG.70, ROEDDER y BODNAR, 1980); por lo tanto, la presión litostática puede interpretarse como presión máxima y la hidrostática como mínima. Las sobrepresiones de fluidos ($P_f > P_l$) representan probablemente situaciones transitorias que se resuelven mediante la

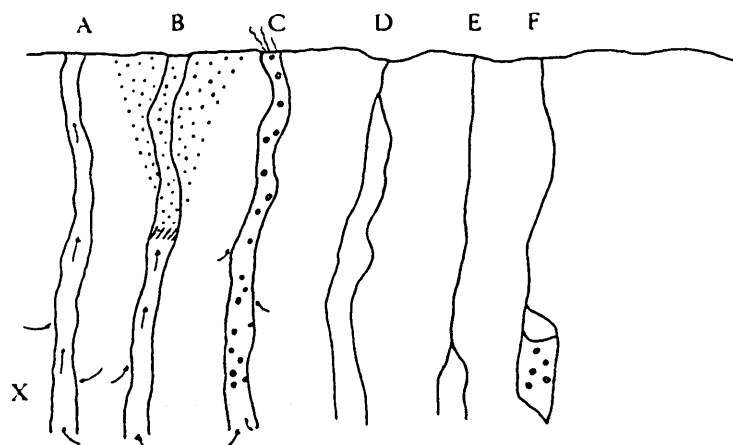


FIG.70.- Diagrama mostrando las relaciones entre presión hidrostática y litostática, así como la influencia de la ebullición y mezcla de fluidos. Basado en ROEDDER y BODNAR (1980). (A) Fluido sin ebullición en sistema abierto con la superficie. La presión es hidrostática y se puede suponer la media de toda la columna de fluido (B) Fluido sin ebullición, con mezcla de fluidos en la parte superior del sistema. La entrada de fluidos densos en el sistema hace que la presión hidrostática sea mayor que en (A). C) Ebullición encima del punto de mineralización. La presión hidrostática es inferior a (A). (D) Presión hidrostática dominante, aunque el sistema es cerrado a la superficie. (E) Presión litostática dominante. (F) Presión litostática dominante, pero con ebullición en el sistema; en la parte superior del sistema aparece vapor. Domina la presión litostática. (X) nivel de la muestra en el sistema hidrotermal. La zona punteada representa la zona de penetración de aguas meteóricas.

fracturación hidráulica de las rocas, ampliamente representada en múltiples estructuras en Almadenes (v.g., brechas hidráulicas). Por ello no se consideran significativas a efectos del equilibrio mineral en el sistema hidrotermal (HELGESON et alt., 1978).

VII.3.1.1.- La presión litostática.

La relación del skarn con las rocas encajantes y la evolución tectónica tardihercínica del sector dan una idea del rango de la presión litostática durante su formación. La posible relación con el granito de Navalcubilla, tal como se argumenta en la Primera Parte, indica presiones litostáticas máximas de 1 Kb.

El método tradicional para la estimación de la presión litostática mediante reconstrucción paleogeográfica del área de interés (e.g. GUY, 1979) no es posible en zonas tan estructuralmente profundas y sometidas a una compleja evolución tardihercínica. No existe un cálculo ni siquiera aproximado del espesor de la columna de roca.

Por otro lado, otra serie de hechos constatados en Almadenes como son los siguientes:

- * Alto contenido de Mn en clinopiroxenos (cap.IV).
- * Relación con fluidos hiposalinos pobres en CO₂. (cap.VI)
- * Abundancia de esfalerita (cap.III).
- * Presencia de brechas hidráulicas (cap.II).
- * Intensa alteración retrógrada
- * Presencia de cavidades rellenas de minerales de baja temperatura

son típicos de skarns distales someros formados generalmente a presiones inferiores a 1 kb. (EINAUDI et alt., 1981, NEWBERRY y EINAUDI, 1981, MEINERT, 1987, CASQUET y TORNOS, 1989). A presiones superiores a los 1.5-2 kb. (BURNHAM, 1979, MEINERT, 1984) los cuerpos ígneos y el encajante se encuentran cerca del campo de la deformación dúctil y, por lo tanto, la alteración hidrotermal y el skarn se reducirían a la orla inmediata del

granito.

Durante la evolución del skarn de alta temperatura, que es anterior al funcionamiento de la falla, se asume que la presión litostática (P_l) es muy similar a la de fluidos (P_f) ya que la formación de dicho skarn se realiza mayoritariamente en régimen tectónico muy isótropo tal como indica el reemplazamiento estático en ausencia de deformación.

VII.3.1.2.- Geobarometría de esfaleritas

De los procedimientos geobarométricos, los basados en el contenido de FeS disuelto en la esfalerita en equilibrio con pirrotina y pirita (HUTCHINSON y SCOTT, 1981) o pirrotina (BRYNDZIA y SCOTT, 1988) son los más fiables para determinar la presión litostática. Sin embargo no es posible aplicarlo en Almadenes ya que la esfalerita está únicamente en equilibrio con pirita; esto supone por lo tanto que la actividad de FeS no está tamponada por el equilibrio pirita - pirrotina y el contenido de FeS de la esfalerita no depende únicamente de la presión. Así, la asociación esfalerita - pirita existente indica presiones claramente erróneas y siempre superiores a los 4 kb.

VII.3.1.3.- Geobarometría de sericitas

El amplio rango de solución sólida en la serie moscovita - paragonita - celadonita ha motivado la existencia de trabajos que estudian las relaciones de esta miscibilidad con el campo P-T. Aunque los primeros trabajos sobre este tema se remontan a hace más de veinte años (LAMBERT, 1959, VELDE, 1965, 1967), los datos experimentales son todavía bastante incompletos (e.g. CHATERJEE y FLUX, 1986).

El comportamiento esencialmente inerte del Ti y el tamponamiento por el fluido o roca de caja de la relación Fe/Fe+Mg tal como ha sido discutido previamente (Cap.IV.1.3), hacen que únicamente las sustituciones Na-K o Si (Mg,Fe) - Al^{VI}, Al^{IV} sean geotermobarómetros potenciales.

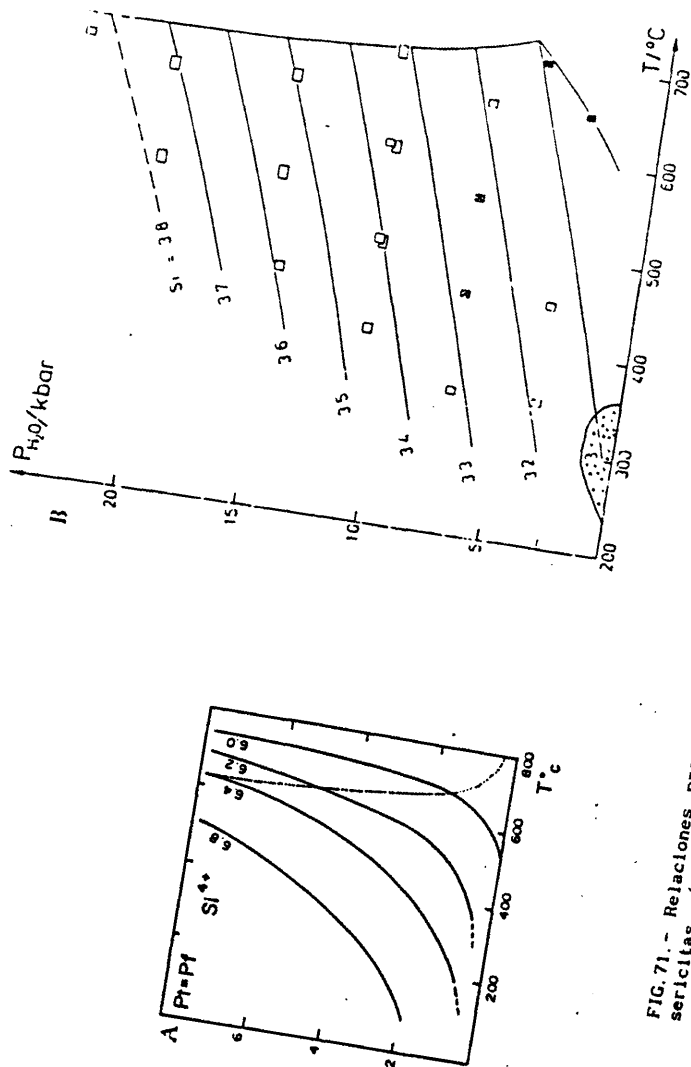


FIG. 71.- Relaciones presión - temperatura - isoplethas de silice para sericita. (A) VELDE (1965, 1967), en base a 22 oxígenos. La raya punteada representa la solidus granítica (B) en equilibrio con flogopita, cuarzo y feldespato potásico. La asociación con clorita y sin MURMINEN (1987). El área punteada indica presiones mínimas. Tomado de MURMINEN - Almadenes a temperaturas definidas por el geotermómetro de sericita.

VELDE (1965, 1967) encuentra que a temperatura constante y en situación de equilibrio con feldespatos y cuarzo, existe un incremento del contenido de celadonita en la moscovita proporcional al aumento de presión. Este método geobarométrico ha sido utilizado por GOUANVIC (1983), CATHELINEAU (1983a) y LEROY (1984) en filones de Sn-W y episienitas, tras haber calculado la temperatura de equilibrio de las sericitas a partir del contenido en paragonita.

La utilidad de estas curvas, más aplicables en ambientes metamórficos que hidrotermales ha sido motivo de diversas críticas (e.g. LEROY y CATHALINEAU, 1982) en cuanto que se estima que la actividad de los distintos componentes está más influenciada por las variables químicas del medio que por la presión y temperatura. Sin embargo, Van der MARCKE (1983) encuentra consistentes los datos geotermobarométricos obtenidos en los periskarns de Costabona, razonando que el equilibrio moscovita-celadonita está fuertemente influenciado por la temperatura a bajas presiones.

Recientemente el modelo de VELDE (1965, 1967) ha sido revisado por BURCHER - NURMINEN (1987), que establecen que para que el contenido en celadonita dependa de la presión y temperatura (FIG.71) ha de estar en equilibrio con flogopita, feldespato potásico y cuarzo. La ausencia de flogopita (como componente de la biotita) y presencia de clorita indicaría unas presiones mínimas de formación.

La aplicación del diagrama de BURCHER - NURMINEN (op.ct.) a las sericitas de Almadenes indica que las presiones hidroestáticas mínimas para una temperatura entre 250 y 350°C (cap.VII.3.2) estarían entre 0 y 1.5 kb. La inestabilidad del feldespato potásico en la mayor parte de la alteración hidrotermal y las bajas presiones hidroestáticas existentes parecen indicar que este método está sujeto a grandes

inexactitudes en sistemas hidrotermales tan someros (al menos por debajo de 2 kb. y 400°C).

VII.3.1.4.- La evolución de la presión hidrostática durante el skarn de baja temperatura. La ebullición y las brechas.

Al contrario que en el skarn de alta temperatura la evolución del aposkarn y alteración hidrotermal sobre el granito se desarrolla a lo largo de una zona de falla con intensa circulación de fluidos donde la P_r es muy variable y claramente distinta de la litostática. La presencia de una zona de fractura de esta continuidad, con deformación cataclasítica asociada y un amplio rango de temperaturas en un ambiente epizonal y minerales típicos de sistemas geotérmicos (CAVARETTA et al., 1982, BIRD et al., 1984) indica que el circuito hidrotermal estuvo probablemente comunicado con la superficie al igual que los sistemas geotérmicos actuales. En estos sistemas abiertos el valor de la presión hidrostática depende de la columna de fluido existente (densidad columna de fluido) y es independiente de la presión litostática (ROEDDER y BODNAR, 1980), mientras que si éste es cerrado la presión de fluidos es similar a la litostática (densidad columna de roca).

En este aspecto LEROY (1978) al estudiar las episienitas uraníferas de La Crouzielle (Francia) encuentra criterios que indican una presión superior ($P_l = P_r$) a los lados de la zona de debilidad, mientras que en el núcleo de ésta la presión es inferior y de tipo hidrostático ($P_r < P_l$).

Una de las características más importantes de Almadenes es la presencia de grandes cuerpos de brechas poligénicas, las cuales pueden tener cuatro orígenes distintos:

- * Brechas tectónicas (Compresión o dilatancias).
- * Brechas producidas por la rápida pérdida de CO_2 en el proceso de skarnificación, típica de skarns someros de Cu y Pb-Zn.
- * Brechas magmáticas ligadas a procesos tipo "pórfido cuprífero".

* Brechas hidrotermales (fracturación hidráulica).

Ya que las brechas presentan unas dimensiones excepcionalmente grandes (hasta 300 mt. de longitud por 60 de potencia) con respecto a las dimensiones de la propia zona de cizalla, tienen una intensa alteración hidrotermal asociada, y además localmente presentan morfologías de tipo chimenea, un origen puramente tectónico no parece probable. Un origen ligado a degasificación de mármoles queda asimismo descartado pues esta brecha es posterior a la mayor parte del skarn, y por consiguiente a los procesos de devolatilización del CO_2 en skarns (EINAUDI et al., 1981). Este carácter tardío y la mineralogía hidrotermal ligada a procesos retrógrados de baja temperatura descartan asimismo un posible origen magmático.

Por lo tanto, estas brechas son probablemente de origen hidrotermal (brechas hidráulicas) y asociadas a sobrepresiones locales y transitorias de fluidos ($P_r > P_l$) en el sistema hidrotermal. Estas brechas hidráulicas han sido citadas tanto como proceso tardío en episienitas (CHEILLETZ y GIULIANI, 1982) como ligadas a procesos hidrotermales muy someros ampliamente descritos (e.g. número monográfico *Economic Geology*, 80-6, 1985), en sistemas epitermales o tipo "pórfido cuprífero".

Están asociadas a fenómenos sumamente rápidos donde su formación no implica grandes desplazamientos de masa. Este proceso cuasi instantáneo produce un redondeamiento de los fragmentos por fricción y una cristalización rápida de una matriz desorientada de grano fino por expansión adiabática, en los que los fragmentos, muy heterométricos, flotan en un esqueleto quebrantado. Sus mecanismos de generación pueden ser fundamentalmente dos (FIG. 72, BURNHAM, 1985, SILLITOE, 1985):

- * *Ruptura instantánea de un caparazón impermeable.* Un continuo ascenso de fluidos a lo largo de la fractura produce una acumulación de éstos bajo la zona sellada hasta que la $P_r > P_l$ y

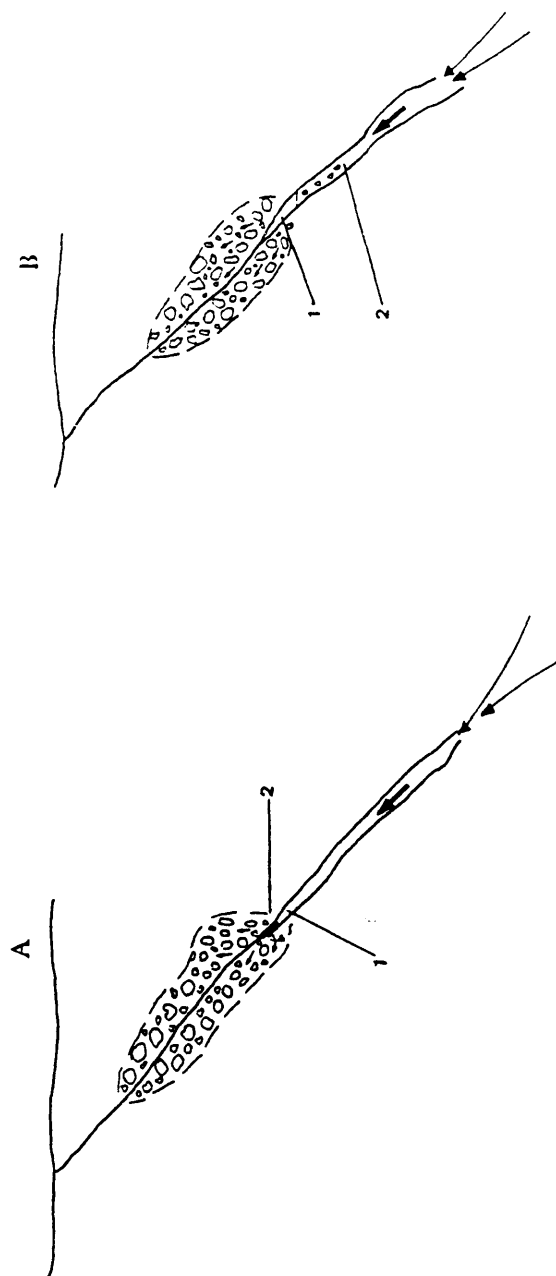


FIG. 72.- Mecanismos posibles de formación de brechas hidráulicas. (A) Por precipitación de la sílice y formación de un caparazón impermeable que posteriormente se fractura por la presión de fluidos. (1) Zona de acumulación de fluidos. (2) Caparazón de sílice. (B) Por ebullición del sistema hidrotermal que eleva la presión de fluidos en el sistema. (1) Zona sellada con acumulación de vapor. (2) Nivel de ebullición.

se genera una ruptura con violenta devolatilización y cristalización de minerales. Un nuevo ascenso del fluido hasta otro punto impermeable puede repetir el fenómeno y la fractura se propaga gradualmente. El modelo mecánico de este mecanismo de fracturación ha sido explicado por PHILLIPS (1972, 1985). Este autor hace especial énfasis en la importancia de la P_r como mecanismo capaz de aumentar el desviador $\sigma_1 - \sigma_3$, culminando en la fracturación de la roca.

- * *Incremento brusco del volumen de fluido por ebullición en el sistema hidrotermal que fractura la roca como consecuencia del expansionamiento brusco adiabático del fluido (FOURNIER, 1985).*

Aunque ambos mecanismos son posibles en Almadenes, la presencia de un caparazón de sílice parece descartado en cuanto que no se han encontrado casi fragmentos de cuarzo en la brecha. Esto hace pensar que ha sido la ebullición el mecanismo preferente de formación de estas brechas. Este hecho, unido a la presencia de abundante feldespató potásico en la matriz de las brechas, ultramilonitas, granito silicificado y en las clorititas I, así como la propia presencia de grandes cuerpos de clorititas sugiere una basificación durante los últimos estadios de formación de la mineralización, fenómeno que suele estar ligado a la ebullición de sistemas hidrotermales someros (DRUMMOND y OHMOTO, 1985, FOURNIER, 1985, HENLEY et al., 1984) en donde se liberan componentes gaseosos del fluido (CO_2 , H_2S) que incrementan el pH de éste.

Su presencia implica que en esos momentos se ha alcanzado una profundidad suficiente para que la curva L-V sea cortada; en fluidos tan hiposalinos como los de Almadenes esto implica condiciones muy someras (menor de 2.2 Km., CATHLES, 1981), aunque en sistemas mucho más salinos (e.g. pórfidos cupríferos) la ebullición puede producirse hasta a 1.5 kb. (BURNHAM, 1979).

La definición de este fenómeno es de gran importancia en

sistemas hidrotermales, pues no solo define la profundidad, sino que es un mecanismo muy efectivo de precipitación de metálicos. Debido a su trascendental importancia, se han desarrollado complejos modelos matemáticos que explican su evolución (DRUMMOND y OHMOTO, 1985, REED y SPYCHER, 1984, 1985).

A pesar de estos argumentos de tipo geológico no se han localizado inclusiones fluídas con procesos inequívocos de ebullición (ROEDDER, 1984, RAMBOZ et al., 1982). Esto puede ser debido bien a un muestreo insuficiente (no localización del nivel de ebullición en más de 600 m. de desnivel) o bien, tal como indica ROEDDER (op.ct.) a una rápida emigración de la fase gaseosa en sistemas abiertos.

VII.3.2.- Consideraciones geotermométricas.

El cálculo de la temperatura de formación de las rocas hidrotermales se ha basado tradicionalmente en cuatro métodos esenciales: la medición directa de ésta (únicamente en sistemas geotérmicos actuales), el equilibrio mineral, la geotermometría de intercambio iónico entre pares minerales o mineral - fluido y las inclusiones fluídas. Excepto la primera, todos los demás métodos son indirectos y por lo tanto sujetos a un intervalo de error que generalmente se minimiza mediante el empleo simultáneo de varios de ellos.

El análisis de la paragénesis mineral para la determinación de la temperatura, tan útil en las rocas metamórficas donde las paragénesis son frecuentemente uni o divariantes, es, en el caso de la alteración hidrotermal, de poca utilidad ya que se suelen tratar de alteraciones con una elevada varianza. En la FIG.80 se han proyectado algunos equilibrios minerales univariantes característicos de las rocas aluminicas; los límites superiores de estabilidad de las micas blancas y de las cloritas en equilibrio con cuarzo y/o feldespatos se encuentran por encima de los 500°C, temperatura superior a la estimada para la mayor parte de la alteración hidrotermal de Almadenes.

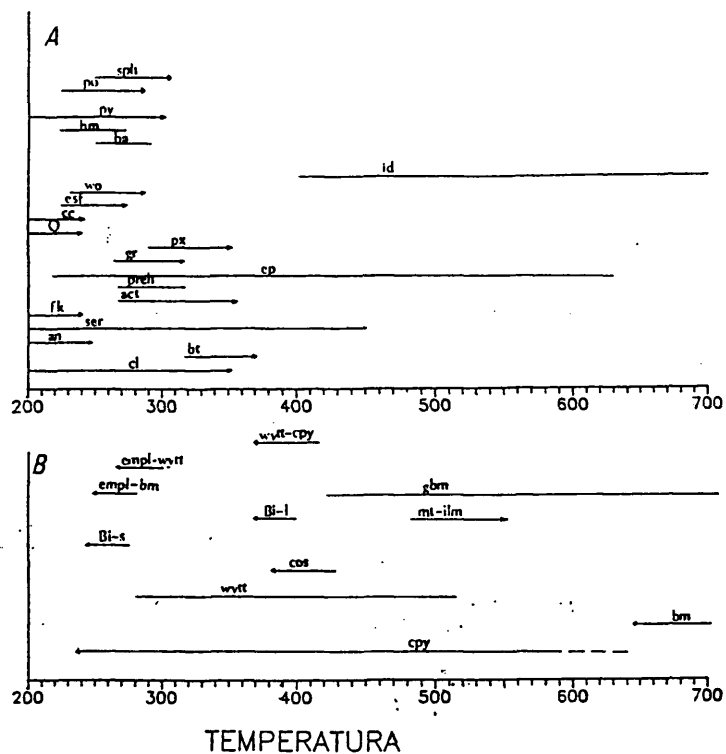


FIG. 73.- (A) Campos de estabilidad de minerales típicos del skarn de Almadenes en sistemas geotérmicos actuales. Basado en los datos de CAVARETTA et al. (1982), HENLEY et al. (1984), BIRD et al. (1984), PARRY et al. (1984). Los rangos de precipitación de minerales metálicos son de un sistema en ebullición (DRUMMOND y ORRHOOT, 1986). (B) Campos de estabilidad de minerales metálicos. Basado en datos de SKINNER (1966), CRAIG (1967), BUHLMANN (1971), CRAIG y BARTON (1973), HODA y CHANG (1975), SUGAKI et al. (1981), TAYLOR (1982) y KWAK (1983).

Unicamente algunos minerales del skarn y sobre todo los minerales metálicos permiten una estimación más precisa. En la FIG.73a se han representado los campos de aparición de algunos de estos minerales característicos en sistemas geotérmicos actuales (CAVARETTA et al., 1982, HENLEY et al., 1984, BIRD et al., 1984, PARRY et al., 1984, DRUMMOND y OHMOTO, 1985). Como se observa en esta figura los minerales se agrupan en dos grandes conjuntos; uno con temperaturas de formación superiores a los 300°C, que son la mayoría de los minerales del skarn, y otro con temperaturas de formación entre 100 y 300°C aproximadamente que corresponden a los minerales típicamente hidrotermales. Excepto casos muy determinados (e.g. prehnita, sericita) el resto permite definir una temperatura mínima de formación que suele tener poca utilidad.

Los minerales metálicos y en particular las asociaciones con sulfosales del sistema Bi-Cu-Pb-Ag (SKINNER, 1966, CRAIG, 1967, BUHLMANN, 1971, CRAIG y BARTON, 1973, HODA y CHANG, 1975, SUGAKI et al., 1981, y KWAK, 1983, FIG.73b) permiten establecer unos rangos de temperatura aproximada para el skarn anfibolítico y clorititas I y II. La presencia de inclusiones de calcopirita en el skarn andradítico indica para este una temperatura de formación inferior a los 573°C, por encima de los que es estable la solución sólida intermedia (iss); ésta, al bajar la temperatura se desmezclaría en granos mixtos de pirrotina y calcopirita (BARTON y BETHKE, 1987).

VII.3.2.1.- Geotermometría de feldespatos.

La distribución del componente albitico entre plagioclasa y feldespato potásico ha sido empleado tradicionalmente como geotermómetro basado en la correspondencia biunívoca que existe entre la X_{Ab}^{Pl} y la X_{Kf}^{Ft} a cada temperatura para un valor dado de presión (WHITNEY y STORMER, 1976, STORMER y WHITNEY, 1985). En cualquier caso, y dado la cinética del intercambio Na-K hay que esperar que las temperaturas obtenidas por este método sean

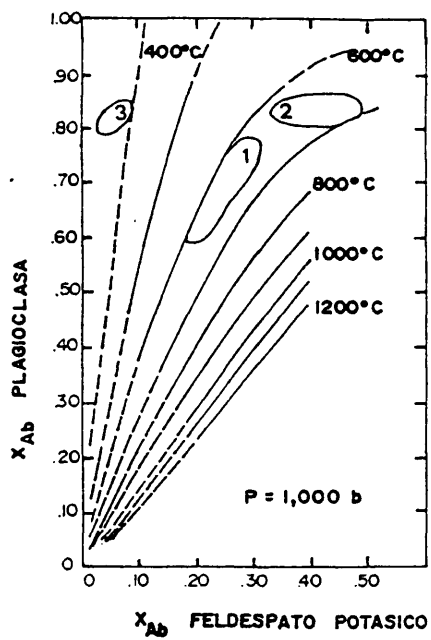


FIG. 74. - Distribución del contenido en albita entre feldespato potásico y plagioclasa en equilibrio para $P=1$ kb. (STORMER y WHITNEY, 1976). (1) Adamellitas y (2) Granitos del Sistema Central Español (BRANDEBOURGER, 1984). (3) Episienitas de Almadenes.

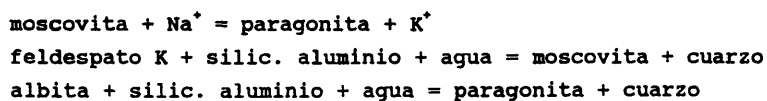
mínimas.

En el caso particular del Cerro de Almadenes se han realizado determinaciones sobre microclinas de origen episienítico con pertitas en "strings" y en los granos independientes de albita paragenética, obteniéndose temperaturas de equilibrio semejantes en ambos casos, entre 370-400°C aproximadamente (FIG.74). Esta temperatura para el proceso de episienitización, corregida para la presión al alza en unos 18°C/kb (STORMER y WHITNEY, 1985), es acorde con las obtenidas mediante inclusiones fluídas, así como las calculadas por otros autores (350-400°C, LEROY, 1983,1984, CATHELINEAU, 1983, GIULLIANI, 1985).

VII.3.2.2.- Geotermometría de sericitas.

Al igual que el contenido de celadonita en sericitas ha sido empleado como geobarómetro, el contenido molar de paragonita en solución sólida en la moscovita permitió calibrar a LAMBERT (1959) un posible geotermómetro basado en el aumento del contenido en Na de la mica con la temperatura. Una confirmación de esto se observa en la FIG.28 donde las micas que son petrográficamente más tardías muestran un menor contenido de Na en la red.

Este geotermómetro ha sido empleado tradicionalmente en los procesos de episienitización (v.g. LEROY, 1984) y metamórficos (CHATERJEE y FLUX, 1986). Se basa en la resolución simultánea de tres equilibrios, dos de ellos univariantes:



En la FIG.75 se han representado tres solvus experimentales moscovita - paragonita (LAMBERT, 1959, EUGSTER et al., 1972, CHATERJEE Y FLUX, 1986) a distintas presiones. Tal como se

199a

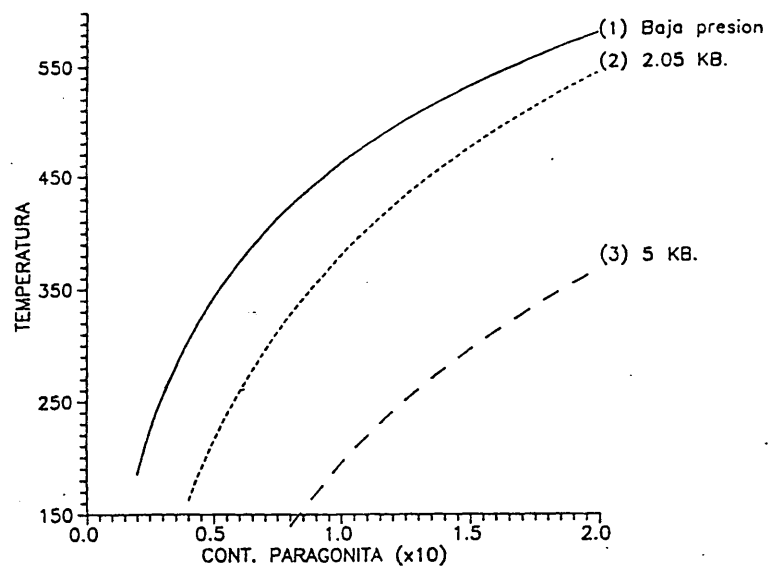


FIG. 75.- Relación entre la temperatura y la fracción molar de paragonita en equilibrio con feldspatos y cuarzo. Basado en los datos de LAMBERT (1959), EUGSTER et al. (1972) y CHATTERJEE y FLUX (1986).

	Num.	%parag	T°C
Granito alt.ácida	7(*)	4.7	333
-----	8(*)	3	274
	9(*)	5	342
	10(*)	3	274
	11(*)	5	342
	12(*)	5	342
	33(*)	3.4	289
	34(*)	2.7	263
	35(*)	1.8	224
	36(*)	1.5	210
Granito silicific.	27(*)	3.62	297
-----	43(*)	6	370
Cloritita sobre granitos (I)	21(*)	2.58	258
-----	22(*)	3.06	277
	23(*)	1.89	228
Cloritita sobre episienitas (III)	28(*)	3.84	305
-----	37(*)	2.4	250
	38(*)	3	274
	39(*)	4	310
	40(*)	3	274
	41(*)	3.7	300
	42(*)	4.7	333
Dique hydr.	13(*)	5	342

Gneis silicificado	1	8	419
-----	2	10.3	469
	3	10.9	482
	4	10.5	473
	5	5.1	345
	6	10.3	469
	25	6.44	381
	26	1.88	228
Periskarn	14(*)	5	342
-----	24(*)	1.68	218
	29(*)	2.6	259
	30(*)	10.69	477
	31	12.06	505
	32	10.69	477
Brecha polimic.	15(*)	2	233
-----	16(*)	4	310
	17(*)	1	185
	18(*)	0.4	152
	19(*)	2	233
	20(*)	6	370

CUADRO XXI.- Temperaturas obtenidas por el geotermómetro de sericitas basado en la curva de LAMBERT (1959) a baja presión. Las sericitas con (*) no son paragenéticas con feldespatos y por lo tanto las temperaturas estimadas son mínimas. Números de análisis del ANEXO II.

observa la influencia de ésta es considerable ya que existe un incremento de la proporción de paragonita soluble en la moscovita ligado al aumento de la presión a temperatura constante.

En el caso de Almadenes, al igual que en la mayor parte de los sistemas hidrotermales, los silicatos de aluminio no son estables. Sin embargo las rocas contienen Al_2O_3 en exceso (corindón normativo, presencia de abundante moscovita), por lo que se puede considerar la $a\text{Al}^{3+}/a\text{H}^{+3}$ tamponada internamente. La estabilidad de los feldespatos sódico y potásico define también en estas rocas la relación $a\text{Na}^+/a\text{K}^+$ y donde estos no aparecen (v.g. granito silicificado o clorititas) la relación no está acotada. Para el cálculo geotermométrico se ha utilizado la curva de LAMBERT (1959) como la más aproximada a las condiciones de Almadenes (CUADRO XXI); las temperaturas estimadas por este geotermómetro son inferiores a las obtenidas por otros métodos debido probablemente al rápido reequilibrio de las sericitas a baja temperatura, así como (en los casos señalados con un asterisco en el CUADRO XXI) a la ausencia de feldespato potásico y plagioclase en la paragénesis.

VII.3.2.3.- Geotermometría de cloritas.

Los modelos teóricos para explicar la variación composicional de las cloritas en función de las condiciones fisicoquímicas del medio han sido diversos (e.g. BARTON et al., 1977), pero en todos ellos la falta de datos termodinámicos precisos ha impedido cuantificar esa relación. Recientemente se han publicado tres modelos distintos, relativamente coherentes entre sí y dedicados al problema de la estabilidad de la clorita en relación con la temperatura y composición del fluido (WALSHE y SOLOMON, 1981, WALSHE, 1986, CATHELINÉAU y NIEVA, 1985). Mientras los dos primeros son resultado de un modelo termodinámico inicial, contrastado posteriormente en sistemas geotérmicos actuales, el tercero es empírico y basado casi exclusivamente en observaciones directas sobre un sistema

hidrotermal. Ya que la clorita es un mineral fundamental en Almadenes y en otros muchos sistemas hidrotermales, se ha considerado conveniente hacer un estudio crítico de dichos geotermómetros y su aplicación para la definición de la temperatura y otras variables del medio. Los métodos de WALSHE y SOLOMON (op.ct.) y WALSHE (op.ct.) pueden aportar muchos datos, pero se apoyan en cálculos interactivos de bastante complejidad (programas CLORITA y CLORITA1, ANEXO IV), mientras que el método de CATHELINEAU y NIEVA (op.ct.) consiste en una sencilla ecuación lineal que es solo función de la temperatura.

Geotermómetro de WALSHE y SOLOMON (1981)

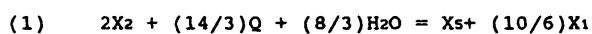
El trabajo de WALSHE y SOLOMON (1981) realiza la primera aproximación al problema al cuantificar termodinámicamente el problema de las soluciones sólidas complejas de las cloritas, para aplicar posteriormente el modelo a las mineralizaciones volcanosedimentarias de Mt. Lyell (Tasmania). Aunque los autores presentan un modelo relativamente simplificado y con supuestos previos, este es de gran interés en cuanto que demuestran que la composición de una clorita en equilibrio con cuarzo y una fase rica en Fe es dependiente de la temperatura y condiciones de formación.

El modelo consiste básicamente en considerar cualquier clorita como resultado del equilibrio de siete términos (end members), C_1 a C_7 , cuya combinación refleja las diversas sustituciones de Al^{3+} y Fe^{3+} en la posición tetraédrica y de Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y vacantes (\square) en la octaédrica. El exceso de ocupancia en esta última ($Mg^{2+} + Al^{3+,VI} + Fe^{3+} + Mn^{2+} > 6.0$) se interpreta como indicador de la existencia de Fe^{3+} en la red, tanto en posiciones octaédricas como tetraédricas (HENDRY, 1981). Inversamente, el defecto de ocupancia en las posiciones octaédricas ($Al^{VI} + Mg^{2+} + Mn^{2+} + Fe^{2+} < 6.0$) es interpretado, al suponer las posiciones tetraédricas completas ($Si^{4+} + Al^{VI} = 4$), como indicador de la existencia de vacantes, (\square), atribuidas a la sustitución $3Mn^{2+} \rightleftharpoons 2 Al^{3+} + \square$. Basándose

en estas consideraciones previas WALSHE y SOLOMON (op.ct.) calculan teóricamente las constantes de equilibrio de disociación para los componentes C_1 a C_6 (el Mn se supone con comportamiento independiente) y mediante un complejo sistema de ecuaciones se obtienen las fracciones molares de los distintos componentes (X_1 a X_6) en cada clorita (CUADRO XXIII).

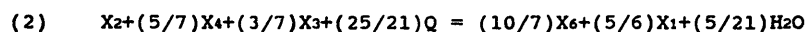
Sin datos de análisis de Fe_2O_3 y H_2O en las cloritas, la fracción molar de X_6 no se puede calcular y X_4 y X_5 son estimaciones mínimas. Un cálculo iterativo posterior permite estimar las fracciones molares corregidas para cada elemento y obtener las actividades de X_1 a X_6 , así como su constante de equilibrio.

En el caso de las cloritas con vacancias, la temperatura de formación viene determinada por la influencia de la proporción del componente X_5 (vacancia) en la constante de equilibrio de la reacción:



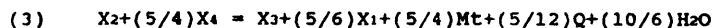
en la que el efecto de la presión se supone negligible y la actividad del agua unidad.

En las cloritas sin vacancias y con Fe^{3+} es necesario, para la estimación de la temperatura, contrastar dos curvas. La primera de ellas define, siendo conocidas a_1 , a_2 y a_3 , la proporción necesaria de X_6 para que la clorita esté en equilibrio con el cuarzo:



Como las actividades de X_4 (a_4) y X_6 (a_6) dependen de la proporción de Fe^{3+} en la clorita, que es desconocida, la temperatura de equilibrio solo puede ser calculada mediante la comparación de esta reacción con otra similar. Así, la presencia

de clorita con cuarzo y una fase rica en Fe (pirita, arsenopirita, pirrotina, hematites o magnetita) que tampona la $a_{Fe^{2+}}$ y $a_{Fe^{3+}}$ determina este segundo equilibrio. En el caso particular de Cerro de Almadenes, y salvo ligeras excepciones donde predomina la hematites, en la mayoría de las muestras predomina la magnetita como fase férrica principal. Así, el equilibrio:



permite calcular a_4 en equilibrio con magnetita a una temperatura definida. Un proceso iterativo a temperatura variable, con cálculo sucesivo de a_4 en la ecuación (3) y posteriormente a_6 en la ecuación (2), hasta que se cumplan ambas ecuaciones, permite definir la temperatura de equilibrio, la fracción de Fe^{3+} en la clorita y las actividades de X_4 y X_6 . Mecanismos similares han sido descritos por WALSHE y SOLOMON (1981) y GREEN at alt. (1981) para equilibrios con otras fases ricas en Fe.

Geotermómetro de WALSHE (1986).

Recientemente, WALSHE (1986) propone un nuevo modelo que modifica sustancialmente al anterior. Mediante el cálculo de la energía libre de formación de las cloritas (basado en el trabajo de TARDY y GARRELS, 1974), y de los parámetros S° , ΔH_f° , a , b , c y V , (a partir de datos experimentales diversos y cloritas de sistemas geotérmicos actuales), y a través del cálculo de las constantes de equilibrio por el programa SUPCRT, desarrolla un esquema en el que la presencia de Fe^{3+} y vacancias en una misma clorita no es incompatible, a diferencia del modelo anterior, y la proporción de ambos depende de la temperatura. En el CUADRO XXIII se muestran las fórmulas para el cálculo de las actividades de los distintos componentes, que en el caso de X_4 , X_5 y X_6 varían sensiblemente del esquema definido por WALSHE y SOLOMON (1981). Desarrollan un complejo sistema teórico basado en que una clorita en un sistema acuoso y saturado en sílice y a

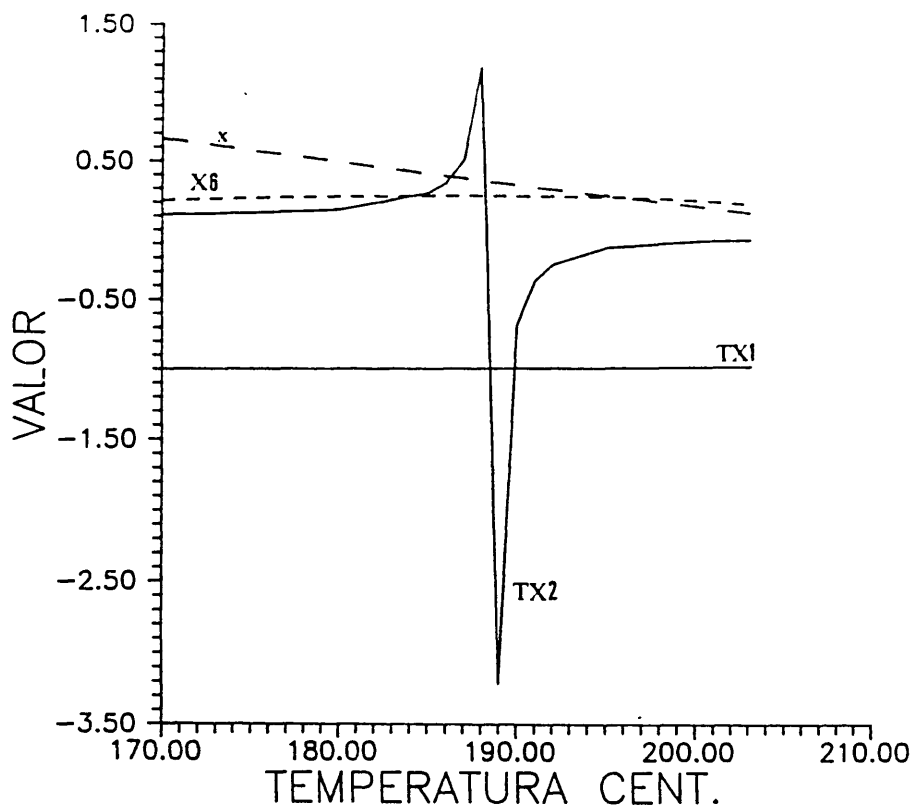
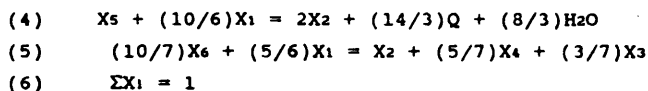


FIG.76.- Ejemplo de cálculo de la temperatura de equilibrio de una clorita según el método de WALSHE (1986). La clorita es el ejemplo SS-1 (Sistema geotérmico Salton Sea) de este autor. La ecuación TX1 varía poco con la temperatura, mientras que TX2 es subparalela a TX1 excepto en el punto de equilibrio. Al existir dos puntos de corte existe una pequeña imprecisión. x es el contenido en Fe^{3+} y X_6 la fracción molar del componente Ca . La temperatura medida para la formación de la clorita es $190^{\circ}C$, mientras que la calculada varía entre 189 y $191^{\circ}C$. Cálculo mediante el programa CLORITAI.

una temperatura determinada tiene su composición (Fe^{3+} , vacancia y contenido en agua) tamponada; por lo tanto, si se conoce la proporción de Fe^{3+} , vacantes y contenido en agua, la temperatura de formación de esta clorita puede ser calculada. Posteriormente, la aplicación del modelo permite estimar la temperatura y condiciones fisicoquímicas de formación de dicha clorita.

El equilibrio se basa en las tres reacciones



donde X_1 , X_2 y X_3 se calculan de una manera equivalente a la de WALSHE y SOLOMON (1981). Las otras tres variables son interdependientes, y en el caso de X_6 muestra solución sólida no ideal. La variación de X_6 , que es proporcional al contenido en agua, con respecto a la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de la clorita viene definido por un complejo sistema de ecuaciones (eq. 42 a 46 y Tabla 11 de estos autores). La resolución del sistema, donde las variables son $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, X_6 y la temperatura de equilibrio se ha realizado mediante un complejo programa de ordenador en el que mediante un proceso iterativo y a distintas temperaturas se van variando progresivamente $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y posteriormente X_6 hasta llegar a una temperatura en que las tres ecuaciones se cumplan. La evolución de las ecuaciones (4) (TX1) y (5) (TX2) para una clorita se muestran en la FIG.76. El valor de TX1 varía lentamente con la temperatura, mientras que el TX2 es asintótico al primero excepto en un intervalo en cual se sitúa perpendicularmente y lo corta. El punto de corte corresponde a la temperatura de equilibrio y define los valores de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (x) y X_6 . En el caso de cloritas sin Fe^{3+} , TX1 y TX2 son paralelas y la temperatura de formación no puede ser calculada por este método.

Aunque el modelo teórico ha sido basado y contrastado

	T(1)	T(2)	T(3)	T(4)	T(5)
CP-1	130	239	122	199	*
CP-2	170	241	221	205	*
CP-3	180	233	170	200	*
SS-1	190	245	250	210	189
SS-2	190	264	232	221	170
CP-4	200	253	206	209	*
CP-5	210	254	228	212	*
CP-6	215	253	210	209	*
CP-7	220	270	243	230	*
CP-8	250	274	236	239	*
SS-3	251	257	215	249	260
SS-4	251	276	254	247	*
CP-9	260	277	249	250	*
SS-5	264	259	209	214	*
SS-6	264	252	243	213	*
SS-7	280	270	256	232	*
SS-8	295	266	248	224	*
SS-9	295	265	234	222	*
SS-10	315	278	272	262	294
SS-11	315	268	252	225	*
SS-12	322	281	272	281	320

CUADRO XXII.- Valores comparativos entre las temperaturas calculadas mediante los métodos de WALSHE y SOLOMON (1981), CATHELINEAU y NIEVA (1985) y WALSHE (1986) y las temperaturas reales medidas en los distintos sistemas geotérmicos actuales. (*) No calculable por no tener Fe^{3+} . SS = Salton Sea CP = Cerro Prieto. T(1) temperatura calculada por el método de vacancia T(2) por el método del Al(IV), ambos de CATHELINEAU y NIEVA (1985). T(3) Según WALSHE y SOLOMON (1981) T(4) Según WALSHE (1986).

posteriormente con cloritas de sistemas geotérmicos actuales (Salton Sea, Broadlands) adolece todavía de problemas aun no definitivamente resueltos. Sin embargo, para las cloritas que contienen Fe^{3+} es un geotermómetro de gran precisión (CUADROS XXII y XXIV).

Dos apreciaciones se hacen para este modelo de WALSHE (1986):

- Los cálculos de ΔG° de cloritas obtenidos por WALSHE (op.ct.) estan basados en el modelo para filosilicatos de TARDY Y GARRELS (1974), aunque con diversas modificaciones. Nuestros cálculos, realizados con ΔG° directamente obtenida de TARDY y GARRELS (op.ct.) y mediante una versión distinta de SUPCRT que la utilizada por WALSHE (op.ct.), difieren algo de los datos de este autor (CUADRO XXIII). Sin embargo el error no parece muy significativo dentro del cálculo general.
- Los valores de α y β , que definen la ecuación de la solución sólida no ideal de X_6 y proporcional a la temperatura, así como las pendientes de los logaritmos de la constante de equilibrio (A_{23} y A_{32}) han sido modificados y calculados mediante interpolación curvilínea en lugar de la lineal usada por WALSHE (op.ct.). Este cambio incrementa sensiblemente la precisión del equilibrio y aunque las temperaturas son muy similares a las reales, los contenidos de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y X_6 difieren sensiblemente; en nuestro caso la precisión para ambos parece ser del orden de ± 0.002 f.u.

Sin embargo, el método presenta dos problemas principales:

- En sistemas hidrotermales no excesivamente enriquecidos en Fe las cloritas no suelen tener cantidades apreciables de Fe^{3+} (CUADRO XXII, SS-4, Cerro Prieto ...) y por lo tanto la temperatura de equilibrio no puede ser calculada.
- Una mínima variación en la composición de las cloritas supone fuertes variaciones en la temperatura de equilibrio. Los valores, por lo tanto, no se puedan tomar individualmente y las temperaturas estimadas han de ser siempre medias para eliminar los errores analíticos. Así, en la clorita-1 (ANEXO

II) se han realizado pequeñas variaciones en la composición del mineral, mostrándose que variaciones del orden de ± 0.01 en el análisis pueden llegar a hacer variar la temperatura de equilibrio $\pm 20^{\circ}\text{C}$. A pesar de esto, WALSH (op.ct.) indica para su método márgenes de error de $\pm 15^{\circ}\text{C}$, similares a los obtenidos por nosotros sobre sus análisis de cloritas.

Geotermómetro de CATHELINEAU y NIEVA (1985)

El método propuesto por CATHELINEAU y NIEVA (1985) es mucho más empírico que los anteriores y está basado en la comparación directa de la composición de cloritas de un sistema geotérmico actual (Cerro Prieto) con la temperatura medida. Aunque discrimina entre cloritas con o sin vacancia, al igual que WALSH y SOLOMON (1981), los métodos para el cálculo de Fe^{3+} usados por estos últimos no parecen correctos (CATHELINEAU, com. pers.). Ignorando una posible presencia de Fe^{3+} , definen una relación lineal entre la composición química de la clorita y su temperatura de formación. La temperatura viene definida por las dos ecuaciones:

$$T^{\circ}\text{C} = (\text{Al}^{\text{IV}} + 0.0826)/0.00471$$

$$T^{\circ}\text{C} = (\text{VAC} - 2.41)/-0.00857$$

Una vacancia (VAC) nula implicaría en este caso una temperatura mínima de 280°C .

Comparación entre los distintos geotermómetros de cloritas.

Con el fin de establecer adecuadamente el rango de precisión de los distintos geotermómetros, se han comparado las temperaturas reales de formación de diversas cloritas con cada uno de los métodos expuestos previamente. Todas ellas pertenecen a sistemas geotérmicos actuales, por lo que su temperatura real de formación es conocida (sistemas geotérmicos de Salton Sea y Cerro Prieto, WALSH, 1986, CATHELINEAU y NIEVA, 1985, CUADRO XXII). Los métodos descritos se pueden agrupar en:

(A)	TEMP.REAL	1.00			
	(1)	0.77	1.00		
	(2)	0.74	0.76	1.00	
	(3)	0.70	0.85	0.66	1.00
	TEMP.REAL	(1)	(2)	(3)	

(B)	TEMP.REAL	1.00				
	(1)	0.84	1.00			
	(2)	0.64	0.63	1.00		
	(3)	0.97	0.86	0.50	1.00	
	(4)	0.98	0.75	0.55	0.97	1.00
	TEMP.REAL	(1)	(2)	(3)	(4)	

CUADRO XXIV.- Correlación entre los geotermómetros de cloritas estudiados. (1) Geotermómetro de vacancias (2) Geotermómetro de Al(IV) CATHELINÉAU y NIEVA (1985) (3) WALSHE y SOLOMON (1981) (4) WALSHE (1986). (A) es de cloritas sin Fe^{3+} , con 21 casos (B) es de cloritas con Fe^{3+} , 5 casos.

- * Geotermómetros para Fe^{3+} : WALSHE y SOLOMON (1981)
WALSHE (1986)
- * Geotermómetros para vacancias: WALSHE y SOLOMON (1981)
CATHELINEAU y NIEVA (1985)
- * Geotermómetro basado en Al^{IV} : CATHELINEAU y NIEVA (1985)

La proyección de los cálculos en un diagrama temperatura real - temperatura obtenida muestra una gran dispersión de puntos sobre los que se han proyectado las rectas de correlación para cada geotermómetro (FIG.77).

En el CUADRO XXIV se observa que para las cloritas sin Fe^{3+} el grado de correlación entre los distintos métodos de cálculo y la temperatura real es muy bajo (entre 0.70 y 0.77). Todas las temperaturas calculadas se agrupan en un intervalo entre 210° y 280°C, con temperaturas por encima de las reales a baja temperatura y inferiores a alta, quedando unos rangos óptimos de aplicación entre 170° a 260°C (Al^{IV}), 210° a 280°C (vacancia de CATHELINEAU y NIEVA, op.ct.) y 170° a 260° para el de vacancia de WALSHE y SOLOMON (op.ct.); por encima de los 280°C los errores de estos geotermómetros son considerables. Todo esto hace que fuera de estos rangos las temperaturas obtenidas por estos metodos tengan que ser tomadas con reservas.

En el caso de las cloritas con Fe^{3+} los resultados son más precisos aunque más escasos debido a que son pocas las cloritas en sistemas geotérmicos que contienen Fe^{3+} . En las que lo contienen, la correlación de los datos obtenidos con las temperaturas reales indica que su margen de error es mucho menor (correlación entre 0.84-0.98) que en las cloritas sin Fe^{3+} excepto en el caso del geotermómetro del Al^{IV} de CATHELINEAU y NIEVA (op.ct.), en el que la correlación es muy baja (0.64). Para los otros tres primeros geotermómetros el margen de error está cerca de $\pm 20^\circ\text{C}$ de error en el rango 180-330°C.

Finalmente, otro problema de aplicación de estos

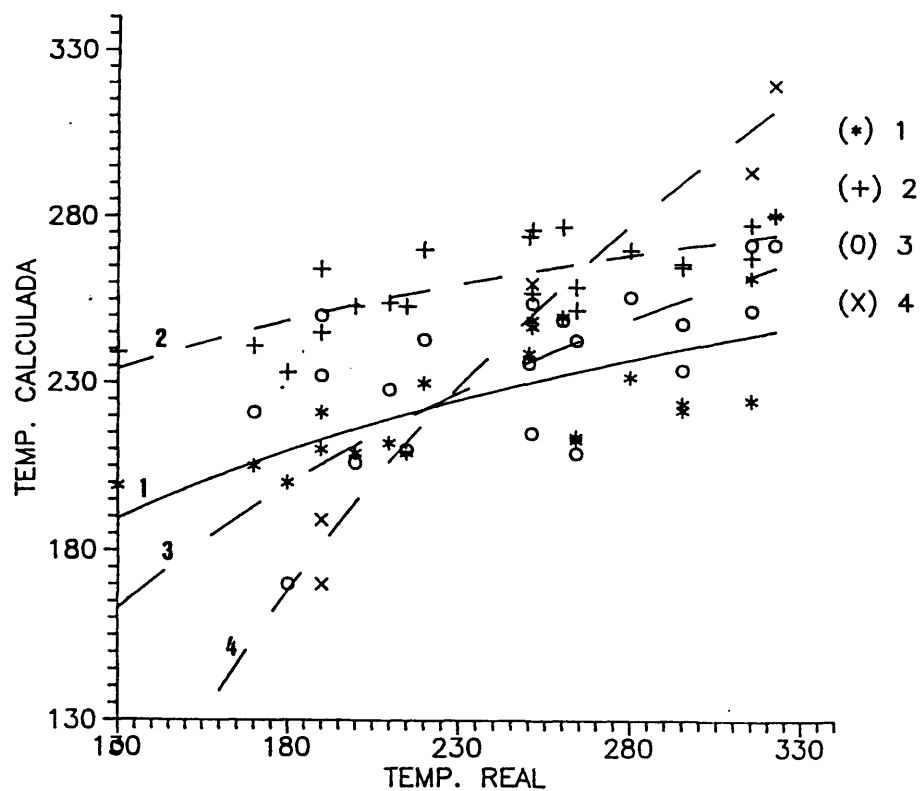


FIG.77.- Comparación entre las temperaturas obtenidas según los distintos geotermómetros discutidos y la temperatura real medida en el sistema geotérmico. Puntos y rectas de correlación (1) Vacancia (2) Al(IV) CATHELINÉAU y NIEVA (1985) (3) WALSHE y SOLOMON (1981) (4) WALSHE (1986).

geotermómetros es la existencia de una temperatura superior de bloqueo. Cálculos previos realizados sobre cloritas metamórficas del Sistema Central Español indican temperaturas entre 300 y 350°C, muy inferiores a las reales. Así, esta temperatura de 350°C aproximadamente, parece ser el límite superior de aplicabilidad del geotermómetro, por encima del cual hay reequilibrio en la composición de cloritas.

La aplicación de estos geotermómetros a la problemática de las cloritas de Almadenes muestra que, al igual que ocurre con las cloritas de sistemas geotérmicos, el grado de correlación entre las temperaturas obtenidas según los distintos métodos para una misma clorita es muy variable; se distinguen claramente las cloritas con Fe^{3+} y las que no lo tienen. En las primeras, fundamentalmente las del skarn, se observa (CUADRO XXV) una buena correlación entre todos los métodos de cálculo (generalmente con variaciones máximas cercanas a $\pm 30^\circ$). En conjunto, estas cloritas (en las clorititas II y skarn de epidota+clorita) presentan un rango de temperaturas entre 254-307°C.

Las cloritas producto de alteración de rocas aluminicas no suelen presentar Fe^{3+} apreciable (CUADRO XXV). En ellas se pueden distinguir claramente dos grupos de determinaciones; por un lado las calculadas por los dos métodos de CATHELINÉAU y NIEVA (1985), con temperaturas calculadas relativamente bajas (entre 237 y 329°C), y las determinadas según las ecuaciones de WALSHÉ y SOLOMON (1981) y WALSHÉ (1986), con temperaturas algo superiores, entre 251 y 375°C. Las temperaturas calculadas por los primeros geotermómetros son, por lo general, inferiores (entre hasta 50°C) a las obtenidas por los segundos; los valores obtenidos por estos últimos son similares a los obtenidos en las cloritas supuestamente sincrónicas y desarrolladas sobre el skarn.

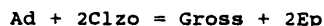
	CATHELINEAU Y NIEVA (1985) Al(IV) Vacancia	WALSHE Y SOLOMON (1981)	WALSHE (1986)	Intervalo asumido
GRANITO ALT. ACIDA (2)	238-251 262	297-309	251	250-280
CLORITITA I (2)	249-256 264-269	322-335	305-330	286-296
GRANITO SILICIFICADO (3)	237-279 251-279	310-316	300	268-289
CLORITITA III (3)	237-254 279-329	300-344	315-375	242-312
SKARN EPIDOTA+CLORITA (20)	221-286 270-279	262-336	268-326	254-307
CLORITITA II (18)	260-296 -	252-319	-	266-304
CAVIDADES SKARN CLPX (2)	277 -	241-245	-	252-253
SKARN OXIDADO (6)	220-287 -	255-269	280-317	277-290
DIQUE HIDROTERM. (7)	238-281 261-280	291-335	235-340	251-318
BRECHAS POLIMICTICAS (2)	235-241 256-263	283-292	268	258-266

CUADRO XXV.- Temperaturas obtenidas en cloritas de Almadenes.

(1) Geotermómetro de Al(IV) (2) Geotermómetro de vacancia según CATHELINEAU y NIEVA (1985) (3) WALSHE y SOLOMON (1981) (4) WALSHE (1986). Los rangos de temperaturas asumidos por media entre los distintos geotermómetros de cloritas, excepto datos muy dispares. Si la clorita no tiene vacancias la temperatura mínima calculada es 281 C y no ha sido tenida en cuenta. En las cloritas sin Fe²⁺ no puede usarse el geotermómetro de WALSHE (1986). Entre paréntesis el número de análisis por tipo litológico.

VII.3.2.4.- Geotermometría del par granate-epidota

La presencia de granate de la serie grossularia - andradita en equilibrio con epidota permite calcular la temperatura de formación de determinadas facies del skarn. La dependencia de la temperatura de las relaciones Al/Fe entre ambos minerales fue inicialmente descrita por KITAMURA (1975), que planteó los principios básicos. Posteriormente CASQUET (1980) ha calculado la constante de equilibrio para el equilibrio granate de la serie grossularia - andradita y epidota que se relacionan mediante la expresión:



donde

$$\log K = \log(a_{\text{Gross}}) + 2\log(a_{\text{Ep}}) - \log(a_{\text{Ad}}) - 2\log(a_{\text{Clzo}})$$

basada en las observaciones de KITAMURA (op.ct.). A partir de esta ecuación establece un geotermómetro que aplica, con resultados coherentes en su caso, en los skarns de Rivera de Cala. Finalmente, BIRD y HELGESON (1980) han desarrollado un modelo en el que se tiene en cuenta la influencia del grado de orden-desorden en la actividad de la epidota, el cual es, a su vez, proporcional a la temperatura. La constante de equilibrio resultante es poco dependiente de la presión y mucho de la temperatura, sobre todo a baja presión (FIG.78, calculada con el programa SUPCRT). Mediante un proceso iterativo, haciendo variar la temperatura, constante de equilibrio y actividad de la epidota, es posible calcular la temperatura de formación (programa EQEPGR, ANEXO IV). El geotermómetro es utilizable óptimamente cuando aparecen en equilibrio términos intermedios de las soluciones sólidas. En los términos extremos es sumamente sensible y pequeñas variaciones composicionales pueden dar lugar a temperaturas de equilibrio muy erróneas.

La aplicación de ambos geotermómetros al skarn intermedio,

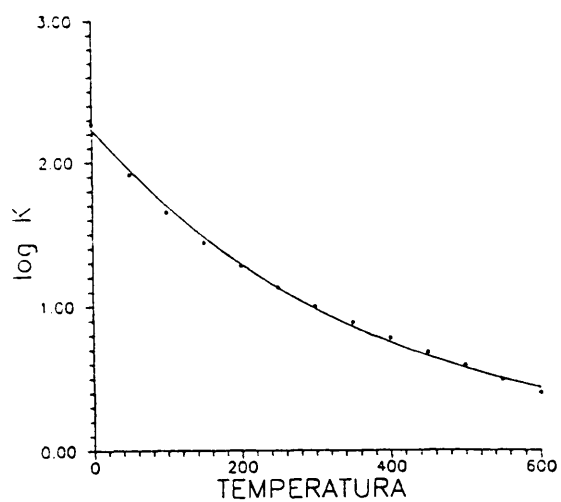


FIG.78.- Variación de log K a 1 kb. para la reacción de equilibrio granate - epidota calculados mediante SUPCRT. La variación debida a la presión es mínima.

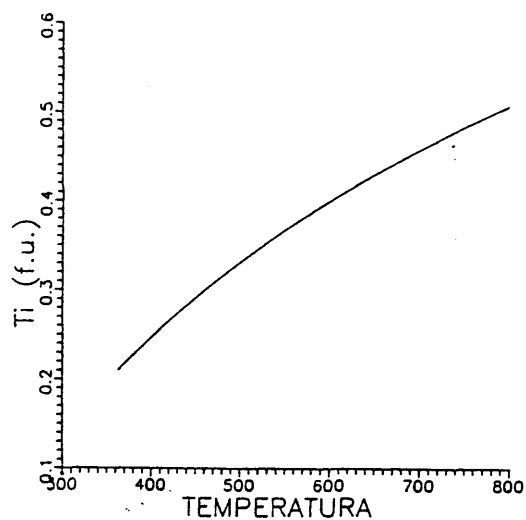


FIG.79.- Curva de solubilidad del Ti^{4+} en biotitas como función de la temperatura. Tomado de JOHAN y LE BEL (1980).

con epidota en asociación con granate rico en grossularia han dado temperaturas excesivamente bajas, menores de 250°C en el caso del geotermómetro de BIRD y HELGESON (op.ct.) y entre 39 y 170°C en el caso del de CASQUET (op.ct.), sugiriendo la no existencia de equilibrio entre ambos minerales.

VII.3.2.5.- Geotermometría de biotitas

El contenido en Ti de las biotitas, usado como geotermómetro semicuantitativo (e.g. GUITARD, 1970) ha sido recientemente cuantificado por JOHAN y LEBEL (1980), que establecen una curva de solubilidad del Ti en la red de la biotita proporcional a la temperatura (FIG.79); así, si el Ti está en exceso (presencia de rutilo o esfena) la temperatura estimada es la de equilibrio y si no es es la mínima. En el caso del skarn biotítico, donde la biotita está en equilibrio con esfena, los contenidos varían entre 0.05 y 0.1 at/fu, que corresponden a 250-300°C; estas temperaturas son algo bajas con respecto a las estimadas por otros métodos.

VII.3.2.6.- Geotermometría del par esfalerita-estannina

El contenido en Zn de la estannina asociada a esfalerita ha sido considerado tradicionalmente como dependiente de la temperatura de formación (MOH, 1975, MOORE y HOWIE, 1984, SHIMIZU y SHIKAZONO, 1985). MOH (op.ct.) fue el primero en establecer su uso semicuantitativo como geotermómetro, al definir un rango extenso de solución sólida a alta temperatura entre calcopirita, esfalerita y estannina. La proporción molar de kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), en ausencia de lamelas exseltas de este mineral en la estannina ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) indica temperaturas máximas de formación, mientras que la presencia de lamelas de kesterita sugiere temperaturas mínimas de formación.

SHIMIZU y SHIKAZONO (op.ct.) cuantifican el equilibrio Fe-Zn entre esfalerita y estannina paragenéticas mediante la relación:



GEOTERMOMETRO DEL PAR ESFALERITA - ESTANNINA

MUESTRA	(Xst)st	(Xks)st	(XFes)sph	(XZns)sph	Kd	T (1)	T (2)
1	3.12	0.76	0.09	0.91	17.33	255	318
2	2.89	0.74	0.11	0.89	32.11	202	286
3	3.63	0.78	0.06	0.94	40.33	185	275

CUADRO XXVI.- Temperaturas estimadas para las clorititas I en base al equilibrio estannina - esfalerita (1) T°C según NEKRASOV et al., en SHIMIZU y SHIKAZONO, 1985) (2) T°C de SHIMIZU y SHIKAZONO (op.ct.).

donde el coeficiente de reparto está condicionado por la temperatura mediante la relación:

$$\log Kd = 2800/T - 3.5$$

siendo

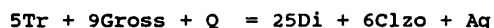
$$Kd = (X_{St}/X_{Ks})St / (X_{Fes}/X_{Zns})Sph$$

Este geotermómetro ha sido contrastado favorablemente con datos de isótopos e inclusiones fluidas.

El rango de temperaturas obtenido (275-318°C, CUADRO XXV) es similar al obtenido por inclusiones fluidas y geotermometría de cloritas y congruente con la ausencia de exsoluciones de kesterita en la estannina, ya que los datos de MOH (1975) indican que la ausencia de éstas marca un límite máximo de alrededor de 400-450°C.

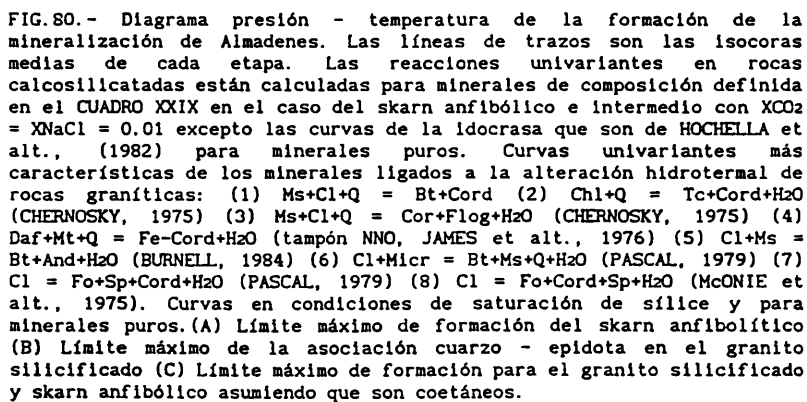
VII.3.2.7.- Condiciones de formación en base al equilibrio paragenético

La presencia de diopsido + epidota en el skarn intermedio, sustituido a su vez por el skarn anfibolítico, con actinolita - tremolita y cuarzo, permite definir, mediante la ecuación:



(FIG.80) la temperatura mínima de formación de este skarn intermedio. La corrección de las actividades de los minerales a las medias de estos skarns (CUADRO XXIX) y la aplicación de la inmiscibilidad CO₂-H₂O-NaCl para las condiciones calculadas por inclusiones fluidas permite, mediante un proceso iterativo (programa LOGK, ANEXO IV), calcular la temperatura mínima de este skarn, que es de unos 222°C a presiones hidrostáticas de unos 500 bars.

La asociación actinolita - cuarzo - epidota, típica del skarn anfibolítico ha sido citada por UCHIDA e IYAMA (1982), siendo



su límite superior la reacción



que limita a alta temperatura el skarn anfibolítico a unos 434°C a 500 bars (FIG.80). Esta es algo superior a la establecida por UCHIDA e IIYAMA (op.ct.), ya que estos autores trabajan con términos puros. La asociación epidota - cuarzo marca asimismo el límite superior del skarn anfibolítico, el granito silicificado y skarn de epidota+clorita mediante el equilibrio



situado, en las mismas condiciones, a 475°C.

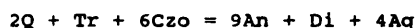
VII.3.3.- Geotermobarometría de inclusiones fluidas.

La temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas (T_h) es una temperatura mínima de formación del mineral englobante. Salvo que existan indicaciones de ebullición, la temperatura real de formación se encuentra a lo largo de una línea (isocora) que parte de la curva univariante líquido-gas y cuyo trazado depende de la densidad y salinidad del fluido. Esto es debido a que está definida en un sistema P-V-T-X, en el que el volumen y composición son constantes, quedando un equilibrio univariante; fijando la presión o temperatura, es posible calcular con gran exactitud la otra variable (ROEDDER, 1984).

Así, para la definición de las condiciones de mineralización se ha asumido una inclusion fluida de composición media para cada etapa (Cap.VI) y para la que se ha calculado su isocora mediante el programa HALWAT (NICHOLLS y CRAWFORD, 1985). En la FIG.80 se han representado las isocoras medias junto con algunos equilibrios minerales univariantes característicos del skarn y de las rocas hidrotermales sobre rocas aluminicas. La estabilidad de algunos minerales junto con los datos de inclusiones fluidas permiten estimar las condiciones de

formación de la alteración hidrotermal en un campo P-T.

Los equilibrios citados en el párrafo anterior pueden ser contrastados con los datos de inclusiones fluidas. En efecto, la intersección de las isocoras del skarn anfibolítico con las curvas de los equilibrios (cuyas actividades están corregidas a las condiciones medias de Almadenes, CUADRO XXVIII y XXIX) definen las condiciones máximas de estabilidad del skarn anfibolítico y granito silicificado. La intersección del equilibrio:



con la isocora calculada del skarn anfibolítico, define unas condiciones máximas de formación de unos 1160 bars y 450°C (Punto A, FIG.80). De la misma manera, la intersección de las isocoras del granito silicificado con la reacción:



permite definir unas condiciones máximas de formación para éste de unos 500°C para la misma presión (Punto B, FIG.80). Una contemporaneidad del granito silicificado con el skarn anfibolítico implicaría una temperatura de formación máxima de 440°C a presiones de fluidos inferiores a 750 bars (Punto C, FIG.80).

En esta FIG.80 se han proyectado asimismo los límites superiores de estabilidad de los minerales típicos de alteración hidrotermal (clorita y sericita) según los datos teóricos y experimentales de CHERNOSKY (1975), MCONIE et al., (1975), JAMES et al., (1976), PASCAL (1979) y BURNELL (1984). Aunque estas curvas corresponden a términos extremos, su intersección con las isocoras marca un límite superior de formación bastante similar al de los equilibrios con silicatos cálcicos, del orden de 480-550°C y 1000-1300 bars de presión.

En el caso del skarn de alta temperatura, las temperaturas de homogeneización de inclusiones fluidas parecen corresponder a temperaturas mínimas de atrapamiento. La definición de un rango de presiones cercano a 1-1.5 kb. durante la formación de este skarn (Cap.VII.3.1) permite calcular, a partir del trazado de las isocoras, unas condiciones de atrapamiento entre 430 y 500°C (FIG.80), similares a las de otros skarns de las mismas características (v.g., EINAUDI et al., 1981).

De la misma manera, las condiciones genéticas de las episienitas (Tercera Parte) limitan la presión de fluidos durante su formación entre 165 y 750 bars; la corrección de las temperaturas de homogeneización obtenidas en el Cap.VI indica temperaturas de atrapamiento entre 330 y 400°C, concordantes con los datos de geotermometría de feldespatos.

VII.3.4.- Conclusiones sobre la presión y temperatura durante la alteración hidrotermal

La superposición de procesos en una misma roca a baja temperatura supone una serie de reequilibrios, a veces incompletos, que hacen cuestionables las temperaturas obtenidas por métodos geotermométricos convencionales. De los métodos previamente expuestos los más fiables son la geotermometría de metálicos y cloritas, y sobre todo las inclusiones fluidas aunque siempre existe el problema de corrección de presión en los estadios iniciales. La geotermometría de sericitas muestra sistemáticamente temperaturas más bajas que los otros geotermómetros. Esto es debido a que determinan temperaturas mínimas y que además las sericitas reequilibran con gran facilidad durante la alteración hidrotermal ulterior.

El skarn de alta temperatura es el más ambiguamente definido. Unicamente los datos de inclusiones fluidas, consideraciones de tipo geológico y comparación con otros skarns permiten definir unas condiciones de formación entre 400 y 500°C (FIG.81). En él

GRANITOS	TEMPERATURA (°C)	PRESION LITOSTATICA (kb)	PRESION DE FLUIDOS (kb)	FUENTE
* Epistienitas (Etapa I)	380-400* (400*)	1	0.3-0.45 (0.5)	Inc. fluidas Feldespatos
* Alt. ácida + silicif. (Etapa II)	286-386* (350*)	0.34-1.31 (1)	0.15-0.6 (0.5)	Inc. fluidas Cloritas
* Cloritas I y III (Etapa III)	260-340* (300*)	0.11-0.76 (0.5)	0.03-0.19 (L-V)	Cloritas
SERIE VERDE				
* Skarn alta temp. (Etapa 0)	400-500* (500*)	1	1	Inc. fluidas Correlación
* Skarn intermedio + epidotítico (Etapa I+II)	350-450* (400*)	1	0.5	Estimación
* Skarn anfibolítico (Etapa II)	310-420* (350*)	0.3-1.3 (1)	0.15-0.6 (0.5)	Inc. fluidas Metállicos
* Cloritas II (Etapa III)	242-318* (300*)	0.11-0.76 (0.5)	0.03-0.19 (L-V)	Cloritas Metállicos
* Alteración hidroter. tardía	260-340*	0.5 kb.7	L-V	Estimación

CUADRO XXVII.- Cuadro resumen de las condiciones estimadas para las distintas etapas durante la alteración hidrotermal de Almadenes. Los valores entre paréntesis indican los valores medios asumidos para cálculos posteriores.

se puede aceptar que la presión litostática y la hidrostática son similares y cercanas a 1 kb.

Para la episienitización (etapa I) la temperatura queda bien acotada por el geotermómetro de feldespatos (380-400°C), la geotermometría corregida de inclusiones fluidas en cuarzos vacuolares (330-400°C) y la correlación con otros sistemas hidrotermales con episienitas (FIG.81). Si se asume que la etapa de episienitización y la posterior precipitación del cuarzo son muy seguidas, las temperaturas obtenidas por geotermometría de feldespatos indican que, para una isocora media (FIG.80) y una temperatura de atrapamiento de 380-400°C, la presión de fluidos durante la episienitización está comprendida entre 300 y 450 bars. Este rango de presiones es concordante con el estimado a partir de la solubilidad retrógrada de la sílice, que aparece en un rango de P_r entre 165 y 750 bars. Con una densidad media de 0.9 gr/cm³ para el fluido y 2.8 para la roca, una presión litostática de 1 kb (3.6 km.) supone una P_r de 330 bars. Esto indica que es posible que durante la episienitización la presión del fluido sea bastante inferior a la litostática.

Para la alteración ácida ligada a la deformación principal II, los resultados son más variables. Los datos obtenidos a partir del geotermómetro de sericitas (209? - 342°C) y cloritas (250 - 280°C) son muy inferiores a las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas del granito silicificado (286-386°C (FIG.81)). En el granito silicificado las sericitas indican temperaturas mayores que las del granito afectado por la alteración ácida (297 - 369°C) y concordantes con sus inclusiones fluidas; sin embargo, el geotermómetro de cloritas también marca temperaturas algo bajas (268 - 289°C). Esta disparidad de datos es debida a tres causas principales:

- * El rápido reequilibrio de los filosilicatos a temperaturas más bajas hace que los resultados obtenidos sean mayoritariamente tardíos y probablemente equivalentes a los de la etapa III.
- * La existencia de desequilibrio entre feldespatos y sericitas

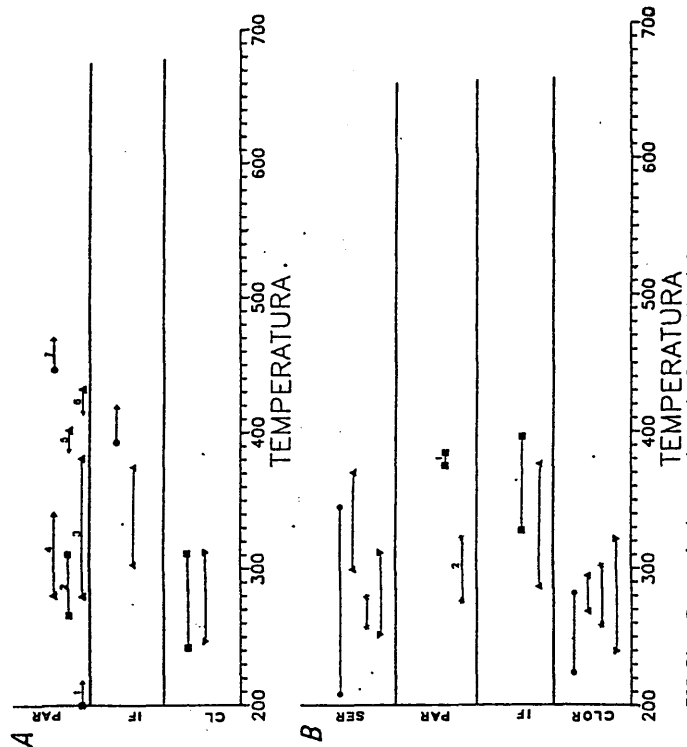


FIG. 81.- Rango de temperatura de formación (A) de los skarns y rocas de la Serie Verde. (B) Skarn alta temperatura (Las inclusiones fluidas están corregidas a 1 kb.) (A) Skarn anfibolítico (F) Skarn epidota-clorita (m) Clorita II. Campos de estabilidad: 1) Calcopirita + bornita 2) Geotermómetro estannina - esfalerita 3) Asociación Wytichenita + calcopirita 4) Ti en biotitas 5) Presencia de Bi nativo 6) Presencia de cosalita 7) Ausencia de ilvaíta. (B) (*) Alteración ácida sobre granitos (m) Episenita (A) Granito silicificado (A) Clorita I (V) Clorita III. Criterios geotermométricos 1) Geotermómetro de feldespatos. 2) Geotermómetro esfalerita - estannina. Las sericitas marcan principalmente temperaturas mínimas de equilibrio.

hace que las temperaturas obtenidas por el geotermómetro de sericitas sean mínimas.

- * Las cloritas del granito son pobres en Fe, lo que se manifiesta en la ausencia de Fe^{3+} y por lo tanto el geotermómetro marca temperaturas inferiores a la real.

Para el skarn anfibolítico se asumen temperaturas de 310 - 420°C por las paragénesis de metálicos y geotermometría de inclusiones fluidas (FIG.81). Las presiones durante la etapa II están limitadas entre la de ebullición (a 300°C, 146 bars) y unos 500-600 bars. Estas presiones hidrostáticas suponen entre 1300 y 4950 mt. de profundidad y una presión litostática entre 0.34 y 1.31 kb., lo que parece indicar que la presión litostática asumida en el skarn de alta temperatura (1 kb) puede ser perfectamente válida.

Todas las clorititas (I, II y III) presentan las siguientes temperaturas: geotermometría de cloritas (242 - 318°C), metálicos (275 - 315°C) y sericitas (250 - 310°C), todas ellas muy concordantes (FIG.81). La curva L-V presupone para este rango de temperaturas unas presiones de fluido entre 33.5 y 186.7 bar (equivalentes a 383 a 2746 mt., HENLEY et al., 1984, y a 107 bars a 768 bars de presión litostática). Estas profundidades deducidas son muy pequeñas, lo cual parece indicar que durante el desarrollo de la mineralización, desde el skarn de alta temperatura hasta las clorititas ha habido una erosión considerable. Una estimación aproximada podría ser un mínimo de 850 mt. y un máximo de 3200 mt.

Finalmente, con el fin de establecer unas coordenadas P-T para el tratamiento teórico de la evolución hidrotermal en los granitos, se toman unos valores representativos de cada una de las etapas. Estos datos son medios, ya que el proceso hidrotermal es continuo a lo largo del tiempo y del espacio, ya que un sistema de al menos 600 m. de desnivel las variaciones de P y T pueden llegar a ser considerables. Las condiciones medias

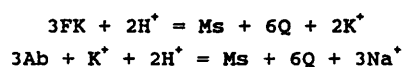
asumidas se representan en el CUADRO XXVII.

Aunque la mayor parte de las mineralizaciones perigraníticas del Hercínico son isobáricas (e.g. RAMBOZ et al., 1985, MANGAS, 1987), en Almadenes el desarrollo de la cizalla y una fuerte erosión hace que la mineralización se vaya desarrollando a presiones y temperaturas sucesivamente más bajas (CUADRO XXVII). Esto hace que dicha mineralización desarrolle un conjunto de características propias y diferentes de los otros skarns.

VII.4.- LA ALTERACION HIDROTHERMAL SOBRE ROCAS GRANITICAS.

La evolución de la alteración granítica a bajas presiones y temperaturas es bien conocida tanto en sus aspectos teóricos como experimentales (e.g., BEANE y TITLEY, 1981, HENLEY et al., 1984, etc.). Esta alteración hidrotermal de los granitos se refiere fundamentalmente al sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (cuarzo, albita, feldespato potásico, moscovita), aunque en el caso de Almadenes, en las últimas etapas hidrotermales el MgO y el FeO, (clorita, granate) pueden desempeñar un importante papel. El resto de los componentes son accesorios y no influyen en el conjunto del sistema. Las paragénesis desarrolladas en la alteración hidrotermal de rocas graníticas son muy independientes de la presión y temperatura por debajo de los 500°C , y están controladas principalmente por la composición del fluido y protolito.

Los estudios experimentales y teóricos han demostrado que la alteración hidrotermal de rocas graníticas es un fenómeno controlado en su mayor parte por los equilibrios:



que controlan el pH y la relación Na^+/K^+ (HENLEY et al., 1984), sobre todo en el caso de disoluciones poco salinas y sin cantidades apreciables de ΣCO_2 o ΣS . El hecho de que los fluidos

ETAPA	PARAGENESIS	ACTIVIDADES
0		
GRANITO INALTERADO	Q+Plag+Or+Bt+(Ms)	aOr=0.75 aAb=0.68 aAnn=0.067 aFlog=0.027(*)
I		
GRANITO VIA EPISIENIT.	Q+Ab+Micr+Cl	aMc=0.94 aAb=0.81
EPISIENITA INTERMEDIA	Ab+Micr	aMc=0.94 aAb=0.81
EPISIENITA	Ab	aAb=1
II		
ALTERACION HIDROTHERMAL ACIDA	Q+Ser+Cl+(Fk+Plag)	aOr=0.75 aAb=0.68 aMs=0.605 aPar=0.028 aCl=1.3e-3 aDaf=5.7e-3
SILICIFICACION	Q+Ser+Cl(+Gr)	aMs=0.604 aPar=0.028 aCl=1.3e-3 aDaf=5.7e-3 aAlm=0.56-0.59
III		
CLORITITA SOBRE EPISIENITAS (III)	Cl+Ser+(Q)	aMs=0.634 aPar=0.025 aCl=5.9e-5 aDaf=1.6e-2
CLORITITA SOBRE GRANITOS (II)	Cl+Q+Ser	aMs=0.582 aPar=0.018 aCl=3.5e-5 aDaf=1.7e-2

CUADRO XXVIII.- Actividades medias de los minerales característicos durante la alteración hidrotermal de los granitos utilizadas para los cálculos termodinámicos. Han sido calculadas mediante el método general de HELGESON et al. (1978) y los cálculos del ANEXO III. La actividad de las cloritas calculada a partir de la fórmula estructural y ecuaciones de WALSHE (1986) y BRYNDZIA y SCOTT (1987). (*) La actividad de la biotita se ha tomado de los datos de BRANDEBOURGUER (1984) de una biotita del granito de Otero (muestra EX-48, 6). Los minerales no citados se asumen puros, con actividad unidad.

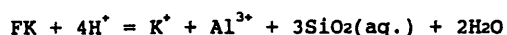
ACTIVIDAD DE MINERALES			
	min.	max.	media
-SKARN ALTA			
TEMPERATURA			
*andradita	0.22	0.82	0.60
*grossularia	0.05	0.51	0.25
*hedembergita	0.14	0.80	0.50
*diopsido	0.01	0.64	0.32
-SKARN INTERMEDIO			
*andradita	0.002	0.02	0.01
*grossularia	0.51	0.81	0.66
*hedembergita	0.04	0.1	0.06
*diopsido	0.83	0.88	0.85
*epidota	0.45	0.58	0.51
*clinozoisita	0.47	0.58	0.52
-SKARN ANFIBOLITICO			
*actinolita	0.33	0.87	0.60
*tremolita	0.04	0.42	0.40
*epidota	---	---	0.51
*clinozoisita	---	---	0.53
-SKARN BIOTITICO			
*actinolita	0.19	0.22	0.21
*tremolita	0.61	0.73	0.68
*annita	0.06	0.14	0.10
*flogopita	0.04	0.05	0.05
*epidota	0.34	0.43	0.40
*clinozoisita	0.56	0.67	0.62
-CLORITITAS II			
*clinocloro(E-4)	1.75	3.08	2.40
*dafnita(E-2)	1.02	1.17	1.10
*epidota	0.71	0.88	0.78
*clinozoisita	0.16	0.17	0.17
-SKARN EPIDOTA + CLORITA			
*epidota	0.43	0.81	0.62
*clinozoisita	0.21	0.57	0.39
*clinocloro(E-2)	0.02	5.76	2.90
*dafnita(E-3)	0.22	3.87	2.02

CUADRO XXIX.- Actividades medias de los minerales característicos durante las principales etapas del skarn asumidas para los distintos cálculos termodinámicos. Han sido calculadas mediante el método general de HELGESON et al. (1978) y los cálculos del ANEXO III. La actividad de las epidotas-clinozoisitas es a la temperatura definida en el CUADRO XXVII.

en relación con macizos graníticos estén tamponados a rasgos generales por esta asociación ha sido puesto de manifiesto por la aplicación generalizada del geotermómetro Na-K(-Ca) en fluidos geotérmicos actuales (e.g., HENLEY et al., 1984) y por los cálculos geoquímicos en sistemas actuales (McKIBBON y ELDERS, 1985, MICHARD, 1985) y fósiles (BARTON et al., 1977, SO et al., 1983, HENLEY et al., op.ct.). Este equilibrio, en el rango entre 200 y 500°C, es mucho más dependiente del pH que de la temperatura (BEANE y TITLEY, 1981).

Aunque estos fluidos se mantienen en equilibrio con el sistema (GIGGENBACH, 1980, 1988), en ciertos lugares y por diversas causas, se alejan de éste dando lugar a alteraciones de tipo ácido o alcalino. Así, en Almadenes la asociación tampón cuarzo - moscovita - feldespatos es estable solo durante los primeros estadios de la etapa II; en el resto de los estadios hidrotermales aparece una alteración alcalina (episienitización) o ácida (silcificación, moscovitización). Sin embargo, el conjunto de los granitos y gneises encajantes, considerado a estos efectos como de dimensiones infinitas, ejerce un papel controlador del sistema y en las zonas superficiales del sistema hidrotermal el tampón define el pH y la relación Na^+/K^+ del fluido (TORNOS et al., 1989). La capacidad de control del fluido por la asociación tampón parece ser dependiente de la velocidad del fluido en el sistema y el volumen de roca hidrotermalizada.

La influencia de los polimorfos del feldespato potásico en los respectivos campos de estabilidad es pequeña. Así, la existencia de ortosa o microclina influye relativamente poco en cuanto que a las presiones y temperaturas de interés las constantes de equilibrio de la reacción de hidrólisis son muy similares. Así, la hidrólisis de la ortosa y microclina:

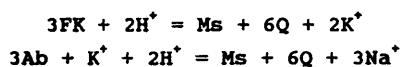


tiene $\log K = -2.37$ y $\log K = -2.34$, a 400°C y 1 kb, respectivamente (BOWERS et al., 1984). A pesar de estas pequeñas discrepancias, y en base a los datos estructurales del feldespato potásico basados en la difracción de Rayos X, se han tomado para los cálculos termodinámicos las constantes correspondientes a la ortosa en los granitos inalterados y a la microclina para el resto de las rocas. Mayor influencia presenta la estabilidad de los polimorfos de la albita, fases de alta y baja temperatura y en las que las constantes de disociación son más dispares; en este caso se han considerado los datos correspondientes al polimorfo de baja temperatura. La miscibilidad ortosa - albita - anortita a baja temperatura es mínima (WHITNEY y STORMER, 1976), por lo que los feldespatos que aparecen son casi puros, sobre todo en los últimos estadios, fenómeno que nos permite considerar que la actividad de estos es cercana a la unidad.

Los filosilicatos (micas blancas y cloritas) son los minerales más característicos de esta alteración. La presencia de disolución sólida incompleta en las cloritas (WALSHE, 1986) y sericitas (EUGSTER et al., 1972, CHATERJEE y FLUX, 1986) varía los campos de estabilidad en una proporción mucho mayor que en el caso de los feldespatos. En el CUADRO XXVIII se han representado las actividades medias para cada uno de los minerales característicos durante la alteración hidrotermal de rocas graníticas.

VII.4.1.- Estimación del pH

El cálculo del pH se basa en los equilibrios previamente descritos:



que definen la relación Na/K y pH del fluido (geotermómetros de TRUESDELL y FOURNIER, en HENLEY et al., 1984). Mientras que la asociación $\text{Ms} + \text{Q} + \text{FK} + \text{Plag}$ durante la etapa II tiene el pH

mNa+/mK+	mNa+	mK+	n	pH
-----	----	----	---	--
EPISIENITA (500 bares)				
I=0.6				
(1) 3.981	0.48	0.120	5.97	5.01 (min)
T=400°C				
log K=3.74	(2) 2.673	0.163		5.14 (min)
ALTERACION HIDROTHERMAL II Y GREISEN (500 bares)				
I=0.4				
(1) 5.291	0.34	0.064	5.01	5.19 (max)
T=350°C				3.42 (min)
log K=3.87	(2) 7.581	0.047		5.32 (max)
CLORITIZACION (L-V)				
I=0.4				
(1) 7.390	0.36	0.048	5.64	5.68 (max)
T=300°C				3.51 (min)
log K=3.86	(2) 8.166	0.044		5.71 (max)

CUADRO XXX.- Cálculo del pH para la alteración hidrotermal de rocas graníticas en base a los métodos de PASCAL (1979) y HENLEY et al. (1984). log K es la constante de equilibrio del tampón Q-Ms-FK, I es la fuerza iónica de las disoluciones y n el pH neutro a esa temperatura y presión. (1) Método de PASCAL (op.ct.) modificado (2) Método de HENLEY et al. (op.ct.). El pH mínimo ha sido definido en base a la ausencia de caolinita. Para los equilibrios se han tenido en cuenta las actividades medias de los minerales en las distintas etapas según el CUADRO XXVIII. Las salinidades medias son a partir de las inclusiones fluidas.

definido por el equilibrio, las episienitas indican un pH más básico y el granito silicificado (Q + Ms) un pH algo más ácido.

Para el cálculo del pH en las disoluciones se han seguido dos métodos: el de HENLEY et al., (1984), basado en geotermómetros empíricos aplicados en sistemas geotérmicos actuales y el de PASCAL (1979), basado en la relación a_{Na^+}/a_{K^+} definida por dos feldespatos en equilibrio con cuarzo y moscovita.

El método utilizado por HENLEY et al., (op.ct.) se basa en la relación lineal entre la a_{Na^+}/a_{K^+} del fluido en equilibrio con Q-Ms-Fk-Ab y la temperatura según los geotermómetros empíricos de FOURNIER:

$$\log Na/K = 1217 / T(^{\circ}K) - 1.483$$

o TRUESDELL:

$$\log Na/K = 855.6/T(^{\circ}K) - 0.8573$$

empleados en sistemas geotérmicos activos, y que relacionan la temperatura con la proporción Na/K del fluido. Mediante el procedimiento inverso y la ecuación:

$$Na/K \times p.m.K/p.m.Na = m_{Na^+}/m_{K^+}$$

se calcula la relación de molalidades. El paso a actividades de un componente de la disolución se calcula mediante la expresión:

$$\text{molalidad} = \text{actividad/coef. actividad}$$

calculándose este último a partir de la ecuación de Debye-Hückel modificada (HELGESON, 1969, HENLEY et al., op.ct.) con $Z=1$ y $a=4.0 \times 10^{-8}$ para el Na^+ y $Z=1$ y $a=3.0 \times 10^{-8}$ para el K^+ (HENLEY et al., op.ct.).

Conocida la molalidad total de la disolución por las inclusiones fluidas ($mNaCl$ equiv. $\approx mNa^+ + mK^+$) y la relación mNa^+/mK^+ a partir de la temperatura es posible calcular mediante un sencillo sistema de ecuaciones los valores aproximados de mNa^+ y mK^+ . A continuación se calcula aK^+ a partir de mK^+ , que puede ser sustituida en:



y conociendo $\log K$ de esta reacción a la temperatura dada y la actividad de los minerales se calcula el pH (programa PH del ANEXO IV).

El método de PASCAL (op.ct.) parte de la realización de un diagrama de actividades $aNa^+/aH^+ - aK^+/aH^+$ en unas condiciones de P-T previamente definidas. El punto de equilibrio de la albita, ortosa y moscovita, siempre en exceso de cuarzo, permite definir una relación aNa^+/aK^+ del fluido. Posteriormente, y de una manera similar a la descrita previamente, se calcula mNa^+/mK^+ , mK^+ y el pH de la disolución. Aunque este método puede ser más exacto si se hacen intervenir las actividades de los minerales y los polimorfos estables, el descrito previamente es considerablemente más sencillo.

En el CUADRO XXX se muestran los valores del pH para el tampón Q - Ms - FK - Plag obtenidos por ambos métodos; las diferencias obtenidas en el pH son relativamente pequeñas, sobre todo en el rango 300-350°C. En estos cálculos del pH la influencia de la salinidad es muy grande; así, una variación de ésta del orden de ± 0.5 m. conlleva un cambio del pH de ± 0.2 .

Sin embargo, este pH calculado representa el pH máximo de la alteración ácida y el mínimo de la alteración episienítica. En ambos procesos, la ausencia de equilibrio motiva variaciones sustanciales de la relación Na/K del fluido, con incrementos de la proporción de K^+ en el caso de la alteración ácida (TORNOS et

alt., 1989) y probablemente una tendencia inversa en la episienitización.

El pH mínimo de la alteración ácida puede ser estimado por la ausencia de caolinita. El equilibrio:



a temperatura y aK^+ del fluido conocidas define este pH mínimo mediante la ecuación:

$$\log K = 2\log \text{aK}^+ + 2\text{pH}$$

y por lo tanto, el límite inferior para el pH durante las etapas II y III es 3.42 y 3.51 respectivamente.

No se conocen datos para calcular los pH máximos durante la etapa de episienitización, pero por correlación con otros sistemas hidrotermales (e.g., HENLEY et al., 1984), el pH máximo durante la formación de episienitas no debe superar el valor de 6.5.

En conjunto, las disoluciones que provocan la alteración hidrotermal del granito tienen pH relativamente cercanos al pH neutro. Durante la primera etapa (episienitización) estos se mantienen ligeramente ácidos o neutros (entre 5 y 6.5), para pasar, durante la etapa II a ser algo más ácidos (entre 3.4 y 5.2 y entre 3.5 y 5.7 respectivamente, CUADRO XXX); durante la cloritización, la presencia local de microclina junto con cuarzo, sericita y clorita, sugieren que los pH son otra vez algo superiores a los de la etapa II; este incremento del pH parece obvio en cuanto que las clorititas II sustituyen en parte al skarn. Estos datos son concordantes con los pH calculados en base a datos termodinámicos e isotópicos de diversos sistemas, en los que la alteración hidrotermal se desarrolla a pH neutros a ligeramente ácidos (entre 5.3 y 6 a 300-350°C, WALSH y

SOLOMON, 1981, REED, 1982, etc..).

La causa de estas variaciones del pH en el sistema hidrotermal no puede ser atribuida a variaciones en la composición del fluido, que se mantiene muy constante a lo largo del proceso. La misma composición de éste, que es muy pobre en gases que pudieran influir en el pH (CO_2 , CH_4 , H_2S , ..., cap.VI) e hiposalino (con Na^+ y Cl^- dominantes), la composición de la propia roca de caja y los procesos hidrotermales observados sugieren que el pH está influenciado por fenómenos de disolución - precipitación de minerales durante la evolución del sistema.

En un fluido, el balance de cargas está definido por el equilibrio:



que engloba a todos los iones y complejos. Cualquier proceso que altere este balance de cargas produce variaciones del pH; así, la relación biunívoca tan clara que existe entre disolución de la sílice y alcalinización del sistema (episienitización) y precipitación de la sílice y alteración ácida sugiere que la sílice juega un papel fundamental en el control del pH del sistema.

La solubilidad de la sílice queda definida por el equilibrio:



donde el H_4SiO_4 es el complejo dominante en el transporte de la sílice (HENLEY et al., 1984, FOURNIER, 1985). Este, se disocia débilmente mediante el equilibrio:



La variación del balance de cargas producida por estas dos

reacciones, unida a la variación en las constantes de disociación, puede ser la causa de los cambios de pH, con disminución de la aH^+ durante la disolución del cuarzo e acidificación del medio durante la precipitación de ésta. Estos cambios en el pH se traducen en variación de los campos de estabilidad de los minerales y en las relaciones Na/K de los fluidos.

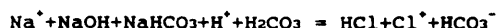
La ausencia de datos termodinámicos por encima de los 300°C sobre las constantes de disociación del H_4SiO_4 no permite cuantificar el proceso ni establecer la influencia de los complejos del Al^{3+} en el sistema.

VII.4.2.- Fugacidades de los principales componentes gaseosos.

- Fracción molar de CO_2

El contenido en CO_2 de las disoluciones ha de ser estimado a partir de los datos de inclusiones fluidas y del pH de las disoluciones, ya que en estas asociaciones no existen minerales característicos del espacio T- XCO_2 . Tal como se ha indicado previamente, la ausencia de CO_2 detectable en las inclusiones fluidas indica que la XCO_2 es muy baja, inferior a 0.01 (Cap.VI). A nivel comparativo, el contenido en XCO_2 de las distintas episienitas es muy variable; así, LEROY (1974) encuentra cantidades apreciables de CO_2 , mientras que otros autores (e.g., PASCAL, 1979) citan siempre proporciones molares inferiores al 0.05.

La XCO_2 del fluido también puede ser estimada mediante un método inverso al empleado por CRERAR et al., (1978) para calcular el pH. En el sistema H_2O-CO_2-NaCl , en ausencia de metano (solo significativo en ambientes fuertemente reductores), y tal como se ha explicado previamente, el pH depende de la composición de la fase fluida y de la temperatura. En este sistema simplificado y asumiendo que el NaCl está totalmente disociado (HELGESON, 1969) y el CO_2 está como HCO_3^- y H_2CO_3 (FOURNIER, 1985b), tenemos el equilibrio:



que se puede descomponer en los diversos equilibrios de disociación. El pH se calcula a partir del sistema de ecuaciones generado mediante la expresión utilizada por CRERAR et al., (op.ct.) y PATTERSON et al. (1981):

$$(\text{H}^+)^2 = \left(\frac{2K(\text{H}_2\text{CO}_3) K(\text{HCl}) \text{PCO}_2}{K(\text{CO}_2) (2K(\text{HCl}) - K(\text{NaCl}) + (K^2(\text{NaCl}) + 4K(\text{NaCl})m\text{Na})^{1/2})} \right) (1 + (-K(\text{NaCl}) + (K^2(\text{NaCl}) + 4K(\text{NaCl})m\text{Na})^{1/2}) / 2K(\text{NaHCO}_3))$$

donde Kn son las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores (CRERAR y BARNES, 1976 y CRERAR et al., 1978), mNa es la molalidad total como Na y PCO₂ es la presión parcial de CO₂. Definido el pH y salinidad (mNa) a una temperatura dada se puede calcular la PCO₂ y de ésta la fracción molar de CO₂ mediante la expresión:

$$X\text{CO}_2 = f\text{CO}_2 / P \gamma\text{CO}_2$$

Este método ha sido utilizado en el programa PHINCFLU (ANEXO IV) y ha demostrado ser muy sensible, ya que variaciones de 0.05 unidades en el pH se reflejan en variaciones de 0.01 en la XCO₂. Su aplicación a los procesos de alteración ácida en Almadenes indica que la XCO₂ es menor de 0.03 durante la alteración ácida y de 0.06 durante la cloritización, datos muy concordantes con las estimaciones previas a partir de inclusiones fluidas (CUADRO XXXIa).

Fugacidad de oxígeno y azufre

La casi ausencia de minerales metálicos plantea problemas a la hora de definir las condiciones de fO₂ y fS₂ durante la alteración en los granitos. Así, la inexistencia de minerales definitorios durante la episienitización (etapa I) no permite calcular la fS₂ ni la fO₂ durante la misma. A grandes rasgos, la

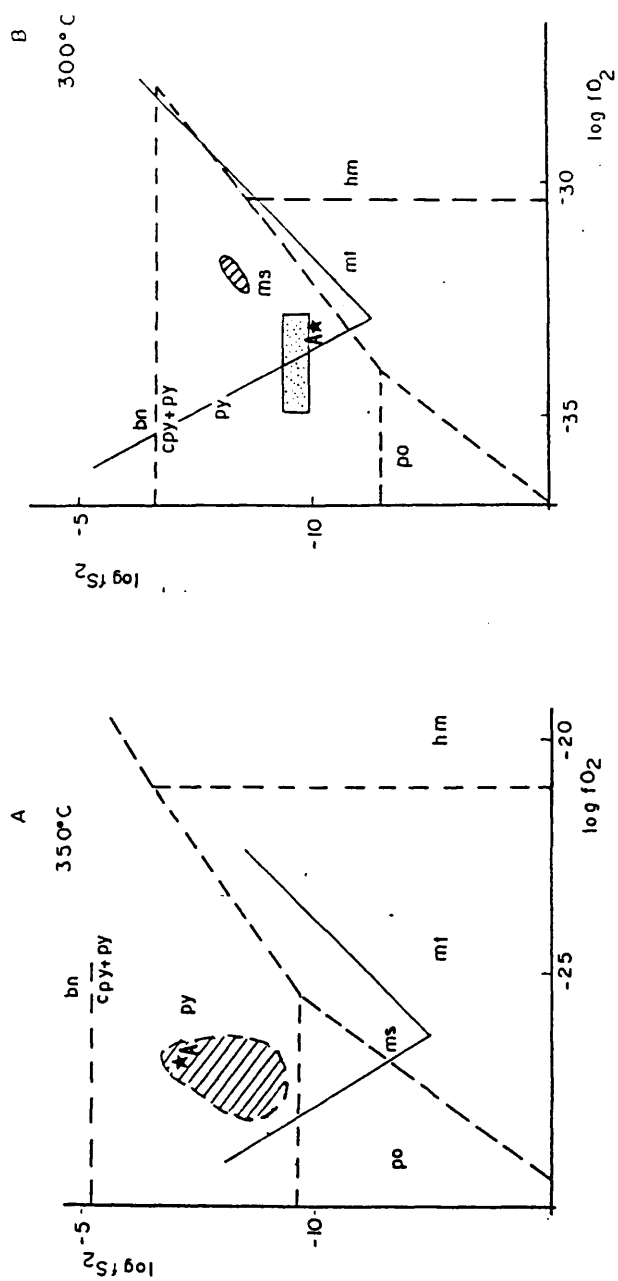
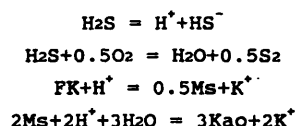


FIG. 82.- Diagramas $\log f_{S_2}$ versus $\log f_{O_2}$ durante la alteración hidrotermal de rocas graníticas durante la etapa II (A) y III(B). El área rayada señala los campos de estabilidad de algunas cloritas calculados según el método de WALSHE y SOLOMON (1981) y WALSHE (1986). El punto (A) en ambos diagramas muestra la composición de un fluido en equilibrio con el granito para el transporte de los metales en los cálculos de las FIG. 100 y 101 y CUADROS XXV a XXXVII. El campo de estabilidad de la moscovita ha sido calculado para la etapa II en base a un $pH=4$ y una $mS=0.01$ y para la III a $pH=5.6$ y $mS=0.004$. El área punteada representa el campo de estabilidad de la paragénesis metálica de las cloritas I.

fO₂ estaría controlada por las rocas adyacentes, en un amplio rango entre el tampón QFM y HM y posiblemente cercana al tampón NNO, por comparación con otros sistemas hidrotermales. La ausencia de sulfuros parece indicar asimismo una mES muy baja.

Durante las etapas II y III, la fO₂ y fS₂ pueden ser estimadas a partir de la presencia de calcopirita y pirita, sin pirrotina, magnetita ni hematites; esto indican que ambos procesos se han desarrollado en condiciones de baja a media fO₂ y una fS₂ moderadamente alta (FIG.82). Una mayor precisión en las condiciones de formación de las clorititas I sobre granitos en base a la paragénesis metálica se realiza en el Cap.VII.5.2.5.

En estas rocas, la presencia de moscovita junto con la clorita permite limitar las relaciones fS₂-fO₂ a partir del campo de estabilidad de la primera. Conocida la mES (0.01 y 0.004 respectivamente, cap.VII.6), el pH (CUADRO XXX) y/o la mK⁺ (asumido 0.06 y 0.05, respectivamente, CUADRO XXX) de las disoluciones durante las etapas II y III, es posible proyectar la estabilidad de la moscovita en un diagrama fO₂-fS₂ de una manera similar a la de los diagramas fO₂-pH (Cap.VII.6) mediante los equilibrios:



en los que el pH calculado para las dos últimas ecuaciones permite definir la XH₂S y XHS⁻ del sistema (OHMOTO, 1972) y establecer, por lo tanto, una relación lineal entre fO₂ y fS₂ para estos dos últimos equilibrios (FIG.82) durante las etapas II y III. En estas condiciones de pH cercano al neutro, la moscovita es estable casi exclusivamente con pirita.

A	ETAPA	T	P	pH	m Na	XCO ₂
I	EPISIENITIZACION	400	0.5	6	0.6	<0.06 (1)
II	ALTERACION ACIDA Y SILICIFICACION	350	0.5	4	0.4	<0.04 (1) <0.03 (2)
III	CLORITIZACION	300	L-V	5.5	0.4	<0.05 (1) <0.06 (2)

B	log K	log X(F)/X(OH)	log(fH ₂ O)/log(fHF)	log fHF	ppmF
ALTERACION HIDROTHERMAL II Y GREISEN					
T=350°C	3.34-3.43	-1.18 a -2.1	4.52 a 5.53	-3.39 a -2.38	8-79
CLORITIZACION (ETAPA III)					
T=300°C	3.16-3.63	-1.31 a -1.64	4.92 a 5.27	-3.34 a -3.09	9-15

CUADRO XXXI.- A) Estimación de la XCO₂ máxima durante la alteración hidrotermal de rocas graníticas en base a (1) los datos de inclusiones fluidas y de HEDENQUIST y HEMLEY (1985) para un fluido y (2) según el método de CRERAR et al., (1978) y las constantes de equilibrio de CRERAR y BARNES (1976) para presiones correspondientes a la curva L-V. B) Cálculo de los contenidos en F (como HF) en fugacidad y ppm durante las etapas II y III en las rocas graníticas en base a los equilibrios definidos por GUNOW et al. (1980). Las fugacidades del agua han sido calculadas a 0.5 kb. (II) y L-V (III) a partir de HELGESON y KIRKHAM (1974b).

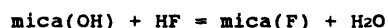
El equilibrio de cloritas ricas en Fe^{3+} con cuarzo y una fase rica en Fe (pirita o magnetita) permite calcular, aparte de la temperatura de equilibrio, la $f\text{O}_2$ y a veces la $f\text{S}_2$ del sistema (Cap.VII.3.2.3). Ya que las cloritas ligadas a la alteración ácida (etapa II), los granitos silicificados y clorititas I se encuentran localmente en equilibrio con pirita y a veces presentan algo de Fe^{3+} en la red (cap.VII.3), los rangos de $f\text{O}_2$ y $f\text{S}_2$ de formación han podido ser establecidos (WALSHE, 1986); estos son compatibles con los campos de estabilidad de la moscovita y de la asociación metálica observada (FIG.82), aunque en el caso de las clorititas I la composición de las cloritas indica valores algo superiores de $f\text{S}_2$ y $f\text{O}_2$ que la paragénesis metálica.

Fugacidad de elementos volátiles (F,Cl)

El F y Cl son dos volátiles fundamentales en la interpretación de los procesos hidrotermales por su influencia en el transporte y precipitación de minerales metálicos. Los fluidos neutros a ácidos llevan pequeñas cantidades de halógenos, F y Cl, que se suelen fijar en cantidades apreciables dentro de las redes de algunos minerales hidrotermales tales como la fluorita, topacio, apatito, filosilicatos y anfíboles. Aunque existen diversos estudios sobre el papel del F en los sistemas hidrotermales (e.g., BURT, 1972b), solo a partir de los trabajos de GUNOW et al. (1980) y de MUÑOZ y SWENSON (1981) se ha podido cuantificar la cantidad de F presente en los fluidos. En el caso del Cl los datos son más escasos; solo recientemente se ha medido el contenido de este elemento en minerales hidrotermales, detectándose a veces cantidades apreciables; no obstante, sus relaciones con la $f\text{Cl}$ del fluido son poco conocidas (e.g., Sisson, 1987).

El contenido en F de las sericitas permite establecer la $f\text{HF}$ a partir del modelo experimental de reparto entre fluidos y micas de GUNOW et al. (op.cit.) ya que la sustitución $\text{F} = \text{OH}$ en las sericitas es directamente proporcional a la relación $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$

en el fluido, mediante la reacción de intercambio:



Al asumir disolución ideal entre el F y OH en la red de las micas se obtiene que:

$$\log K = \log (X_f/X_{\text{OH}})_{\text{mica}} + \log (f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})_{\text{fluido}}$$

Esta constante de equilibrio de la reacción es insensible a la presión por debajo de 2 kb y se calcula mediante la expresión:

$$\log K = 2100/T + 1.523 X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} + 0.416 X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} - 0.11 X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$$

donde se introduce la corrección para términos de la serie moscovita - celadonita; esto es de gran importancia ya que a alta temperatura (PARRY et al., 1984) parece existir una relación directa positiva entre la $X_{\text{celadonita}}$ y la X_f .

El cálculo de la f_{HF} a partir de la relación $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}}$ se realiza mediante el cálculo de la fugacidad del agua a las presiones y temperaturas definidas (tabulada, por ejemplo, en HELGESON y KIRKHAM, 1974a, para agua pura o calculada mediante el método de BOWERS y HELGESON, 1984 para mezclas $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{NaCl}$, CUADRO XXXIb). La f_{F} puede ser estimada por la reacción:



donde definiendo el pH se puede calcular la f_{F^-} del fluido a partir de las constantes de equilibrio de PARRY et al. (1984) y JACKSON y HELGESON (1985). Los valores obtenidos (f_{F^-} entre $10^{-5.7}$ y $10^{-4.9}$ bars a 350°C), así como la poca cantidad de Ca^{2+} presente en el fluido sugieren que durante la etapa II, y a pH ácidos, el transporte se realiza mayoritariamente en forma de HF (RICHARDSON y HOLLAND, 1979). Sin embargo, la alta f_{F^-} existente durante la etapa III ($10^{-3.58}$ a $10^{-2.62}$ bars), sugiere que en

condiciones de pH más elevado el HF no es el complejo principal, tal como han indicado RICHARDSON y HOLLAND (op.ct.).

Asumiendo que la molalidad es similar a la fugacidad (PARRY et al., 1984), tenemos que cantidad de F transportada puede ser calculada por la expresión:

$$\text{ppm F} = (f_{\text{HF}} + f_{\text{F}}) \times 1000 \times p.m.F$$

lo que indica que estas disoluciones transportan entre 8 y 79 ppm de F como HF, (CUADRO XXXIb), cantidad suficiente para formar la fluorita que aparece localmente en el granito silicificado y clorititas I.

El Cl se encuentra por debajo del límite de detección de la microsonda (<0.1%) por lo que se desconoce su fugacidad. Sin embargo, debido a que existe cierta correlación entre la fCl y la salinidad de las disoluciones, no parece probable que las fCl hayan sido especialmente altas durante la alteración de los granitos.

VII.5.- EL PROCESO DE SKARNIFICACION.

VII.5.1.- Introducción

Los estudios teóricos sobre la evolución fisicoquímica de los skarns comienzan a desarrollarse con KORZHINSKII (1959, 1967, 1970), ZHARIKOV (1970) y BURT (1972a,b,c) que estudian el comportamiento de los minerales en diagramas semicuantitativos de actividades de los diferentes componentes volátiles. Así, BURT (op.ct.) ha desarrollado complejos diagramas basados en las reglas de Schreinemaker para analizar la influencia de los volátiles (CO_2 , F, O_2 , S_2). Posteriormente, y a partir de las compilaciones termodinámicas de ROBIE y WALDBAUM (1968), HELGESON et al., (1978) y posteriores se ha podido realizar una cuantificación bastante precisa de las variables intensivas que controlan la evolución de los skarns. Actualmente existen múltiples estudios teóricos y experimentales sobre minerales de skarn y sus campos de estabilidad. Los estudios experimentales y teóricos de HOLDAWAY (1972), LIOU (1971, 1973), KITAMURA (1975), SHOJI (1975), KERRICK (1977), BIRD y HELGESON (1980, 1981), BURTON et al. (1982), GAMBLE (1982) y FRISCH y HELGESON (1984), entre otros muchos, han permitido establecer modelos termodinámicos coherentes para los procesos de skarnificación. En general los estudios sobre los skarns muestran que las paragénesis son muy acordes con las predicciones teóricas tal como han expuesto, por ejemplo, JOHNSON y NORTON, (1985).

El sistema común a los ámbitos plutónicos y metamórficos ($\text{Mg} - \text{Ca} - \text{Fe} - \text{Na} - \text{K} - \text{Al} - \text{Si} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$, BOWERS et al., 1984) queda incrementado en el caso de los skarns por la presencia de otros elementos, tales como Mn, S, As, F, Cl, Be, B, Sn, W, Mo, Cu, Zn, Pb, Ag, Au,...(BURT, 1977), que tienen gran importancia en su desarrollo y localmente pueden llegar a ser componentes mayoritarios. Este conjunto difícilmente tratable queda restringido en la práctica a una serie de subsistemas poco o nada interconectados entre sí, como es el caso de los minerales metálicos (S, Sn, W, Mo, Cu, Zn, Pb...), la ganga silicatada (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Mg, ZHARIKOV, 1970,

BURT, 1972a) y la fase fluida (CO_2 , H_2O , F^- , Cl^- , Na^+ , K^+ ...). Son muy pocos los componentes que aparecen como mayoritarios en más de un subsistema (vg.- Fe , H_2O).

Para la interpretación del proceso de skarnificación en Almadenes las asociaciones reconocidas se han agrupado en cuatro etapas correspondientes a temperaturas y presiones sucesivamente más bajas, tal como han sido definidas en el Cap.VII.3 y referidas a distintos subsistemas (Cap.V.2):

- Skarn de alta temperatura ($\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaO-MnO(Al}_2\text{O}_3\text{,MgO)}$)
- Skarn intermedio y epidotítico ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaO-MgO}$)
- Skarn anfibolítico ($\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO-MgO-(Al}_2\text{O}_3\text{)}$)
- Clorititas II sobre el skarn y skarn de epidota+clorita ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-(MgO)}$)

Ya que las asociaciones que presenta el skarn son muy variadas, para cuantificar la evolución del proceso se ha optado por estudiar solo las más completas y características; en cada una de éstas se ha empleado para el cálculo la actividad media de sus minerales. Las asociaciones principales y las actividades de los diferentes minerales se muestra en el CUADRO XXIX.

VII.5.2.- Análisis del equilibrio mineral

VII.5.2.1.- Estimación de la XCO_2 .

Los estudios isotópicos (TAYLOR y O'NEIL, 1977) y petrológicos (e.g., EINAUDI et al., 1981, BOWMAN y ESSENE, 1984, BOWMAN et al., 1985) y analíticos directos (en Costabona, $\text{XCO}_2 = 0.01$, Van der MARCKE, 1983, $\text{XCO}_2 = 0.02$ a 0.07 , SHEPPERD, 1985) de múltiples skarns indican que la pérdida del CO_2 de los mármoles es muy temprana y rápida y tiene lugar generalmente en el primer frente metasomático del skarn, aunque este fenómeno en sí ha sido detectado muy raramente (KWAK, op.ct.); esto hace que la evolución de éstos se desarrolle a baja XCO_2 (<0.1). La degasificación temprana puede ser violenta en algunos skarns epizonales, con formación de brechas por fracturación hidráulica, (e.g., MEINERT, 1982).

Al igual que en el caso de los granitos, la no detección de CO_2 en las inclusiones fluídas indica XCO_2 menores de 0.05. La ausencia de minerales típicos de $f\text{CO}_2$ medias a altas, como la wollastonita o calcita (JOHNSON y NORTON, 1985) corroboran la baja XCO_2 durante la formación de este skarn. En este rango de contenidos tan bajos de CO_2 en los que se forma el skarn, las curvas de equilibrio en el plano T- XCO_2 no permiten mucha precisión en la estimación de la temperatura y de la XCO_2 . Pequeñas variaciones de XCO_2 (inferiores a 0.1) pueden generar errores de hasta 50-100°C (EINAUDI et al., op.ct.). Por ello, los valores de la XCO_2 se basan fundamentalmente en las inclusiones fluídas (Cap.VI).

A partir de estos datos se asume un valor máximo de XCO_2 de 0.05 para el skarn de alta temperatura, estableciéndose como probable el de 0.01 para la evolución subsiguiente del skarn. Esta evolución parece la lógica y corresponde a la probable mezcla con fluidos progresivamente más pobres en CO_2 , tal como han sido establecido en otros sistemas hidrotermales perigraníticos (e.g., KWAK, 1986, MANGAS, 1987).

VII.5.2.2.- El skarn de alta temperatura Las relaciones T- XCO_2 .

La topología T- XCO_2 del sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$ es muy útil para el estudio de los skarns y ha sido ampliamente investigado (e.g., STORRE, 1970, WINKLER, 1978, FLOWERS y HELGESON, 1985). Sin embargo, la introducción de Fe en el sistema incrementa progresivamente los campos de estabilidad de los minerales, tal como ha sido demostrado por KERRICK (1977) y TAYLOR y LIOU (1978).

La FIG.83 corresponde a la la topología propuesta por UCHIDA e IIYAMA (1982), en la que se observa que las secuencias habituales en los skarns, con grossularia, diopsido y clinozoisita se producen a XCO_2 muy bajas (para estos autores,

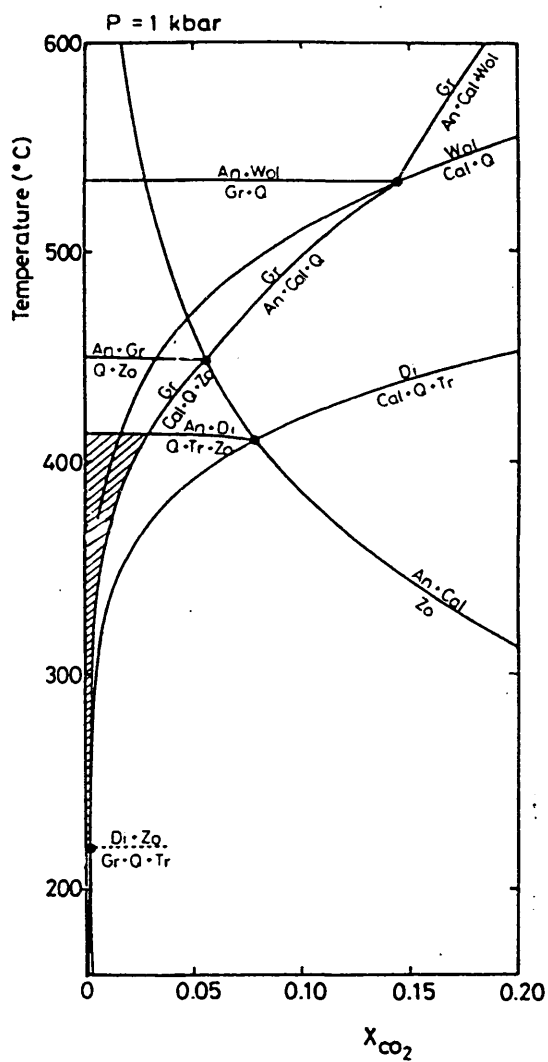


FIG.83.- Diagrama T-XCO₂ a 1 kb, asumiendo actividad unidad para los minerales del sistema Ca-Mg-Al-Si-O-H-C. Tomado de UCHIDA e IIYAMA (1982). an, anortita; tr, tremolita; di, diopside; gr, grossularia; zo, zoisita; wo, wollastonita; cc, calcita; Q, cuarzo. Diagrama basado en que el Al₂O₃ y MgO son inertes, CaO móvil, SiO₂ en exceso y H₂O y CO₂ perfectamente móviles.

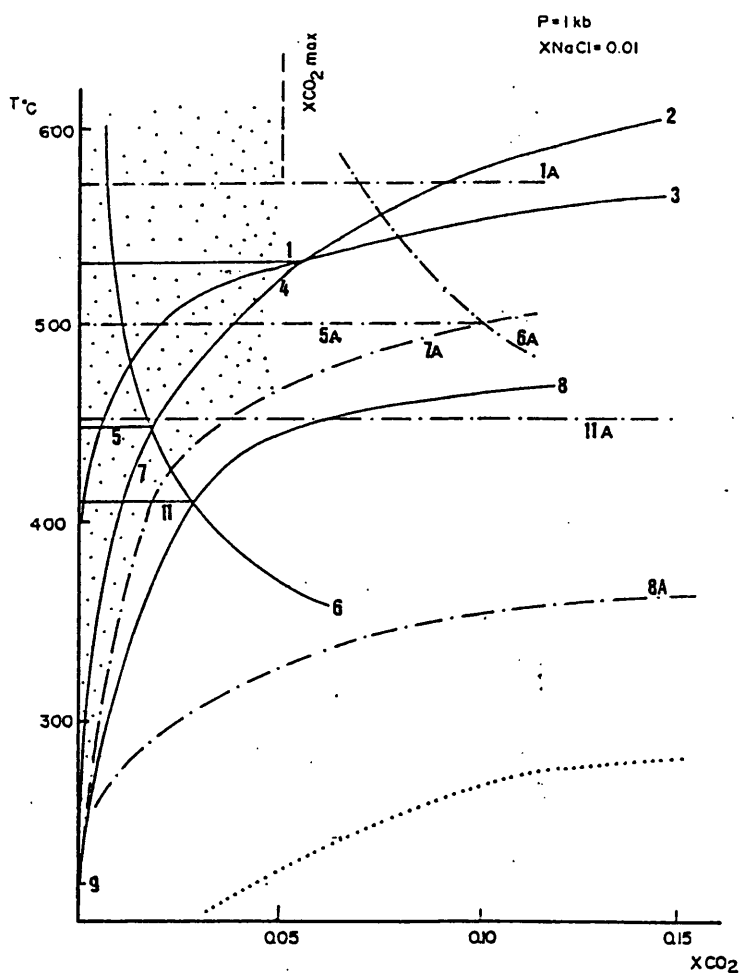


FIG.84.- Diagrama T- X_{CO_2} para el skarn de alta temperatura ($P=1$ kb, $X_{NaCl}=0.01$) asumiendo actividad media de los componentes. El área punteada es la de formación del skarn tomando una X_{CO_2} máxima de 0.05 en base a los datos de inclusiones fluidas. La línea punteada representa el límite de inmiscibilidad parcial H_2O-CO_2 (BOWERS y HELGESON, 1984a). 1.- $Gr+Q = An+Wo$ 2.- $An+Cc+Wo = Gr+CO_2$ 3.- $Cc+Q = Wo+CO_2$ 4.- $An+Cc+Q = Gr+CO_2$ 5.- $Q+Clzo = An+Gr+H_2O$ 6.- $Clzo+CO_2 = An+Cc+H_2O$ 7.- $Cc+Q+Clzo = Gr+CO_2$ 8.- $Cc+Q+Tr = Di+CO_2+H_2O$ 9.- $Gr+Q+Tr = Di+Clzo+H_2O$ 10.- $Q+Tr+Clzo = An+Di+H_2O$. Las reacciones con línea continua son para actividad unidad de los componentes y las discontinuas (A) para las composiciones medias durante el skarn de alta temperatura.

con términos puros y a 1 kb., la X_{CO_2} es menor de 0.03). La introducción, para el caso de Almadenes, de la actividad de los componentes en los minerales no puros y de los fenómenos de inmiscibilidad parcial H_2O-CO_2 hacen que esta topología varíe considerablemente (FIG.84). También, y aunque no se ha tenido en cuenta, la subsaturación en sílice desplaza las curvas en las que participa este componente hacia valores de X_{CO_2} menores a temperatura constante.

En la FIG.84 se han representado las curvas de estabilidad de los minerales del skarn de alta temperatura; en este diagrama existe un notable desplazamiento hacia la izquierda con respecto al de la FIG.83 debido probablemente a los efectos de inmiscibilidad H_2O-CO_2-NaCl . Como se observa, a X_{CO_2} muy bajas las pendientes de las curvas son muy grandes y los minerales son estables en amplios rangos de temperatura. La asociación granate + clinopiroxeno es estable en la zona punteada, aunque el piroxeno individualmente lo es en un campo mucho más amplio. Esta asociación mineral indica X_{CO_2} máximas excesivamente altas (0.10) y muy superiores a los valores extremos supuestos a partir de las inclusiones fluidas. A una $X_{CO_2}=0.05$ el granate es estable a más de $365^{\circ}C$ y el clinopiroxeno a más de $450^{\circ}C$; a menor X_{CO_2} el límite inferior de estabilidad puede llegar a $219^{\circ}C$ o menos. El límite superior de estos dos minerales es superior a las temperaturas máximas de formación de los skarns.

La estabilidad en el diagrama fO_2-T .

Este diagrama es el más empleado para interpretar los skarns cálcicos ricos en hierro, ya que refleja muy bien las tendencias evolutivas y en él, junto con los minerales cálcicos se suelen representar los distintos sistemas minerales tampones de oxígeno. Esta topología ha sido estudiada, entre otros, por EINAUDI et al., (1981) e UCHIDA e IIYAMA (1982) y sus resultados se muestran en la FIG.85; mientras que el primero pone especial énfasis en las relaciones a baja temperatura, el segundo estudia la topología a alta temperatura. Sin embargo el

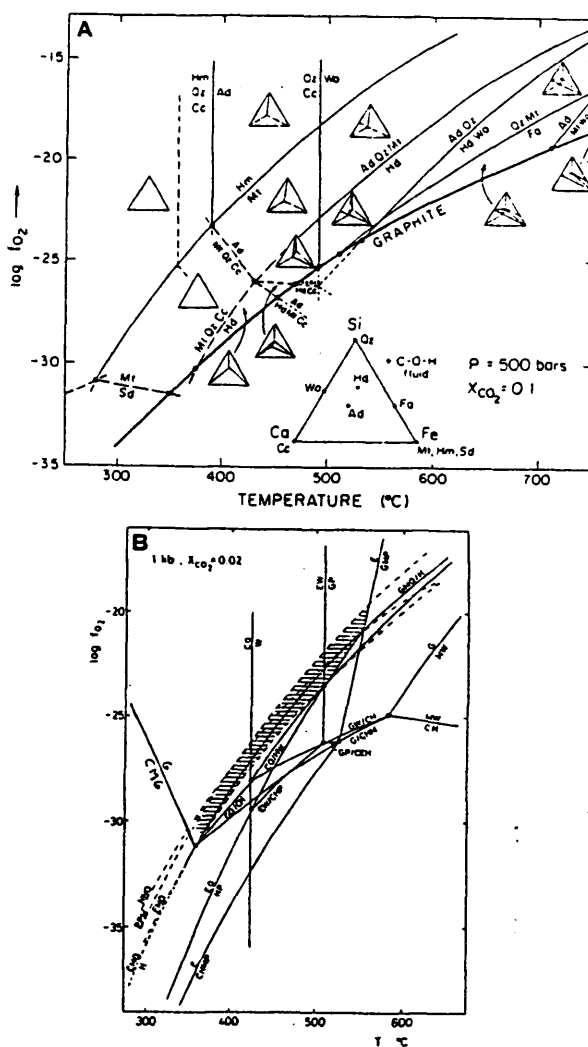


FIG.85.- Diagramas T-log fO_2 para a) el sistema Ca-Fe-Si-C-O-H (EINAUDI et al., 1981) y b) el sistema Ca-Fe-Al-Si-O-H (UCHIDA e IIYAMA, 1982), típicos de skarns. a) $P=1$ kb, $X_{CO_2}=0.1$, ad, andradita; c, calcita; hd, hedembergita; hm, hematites; mt, magnetita; Qz, cuarzo; Sd, siderita; wo, wollastonita b) $P=1$ kb, $X_{CO_2}=0.02$, G, andradita; C, calcita; M, magnetita; Q, cuarzo; E, epidota; P, anortita; H, hedembergita; W, wollastonita. La introducción de Al en el sistema produce, a X_{CO_2} y temperaturas altas, una compleja topología con wollastonita, anortita y epidota. El diagrama a) muestra claramente las relaciones del skarn a baja temperatura, mientras que el b) las muestra a alta temperatura.

estudio completo no ha podido ser realizado todavía por la ausencia de datos termodinámicos fiables de la actinolita e ilvaíta.

La asociación granate-piroxeno es típica de los skarns y ha sido causa de diversos estudios (e.g., GUSTAFSON, 1974, BIRD y HELGESON, 1980). La estabilidad relativa de ambos se puede representar en un plano fO_2 -T, en el que la andradita es estable a alta fO_2 y la hedembergita en fluidos mas reductores. Existe una estrecha banda de coexistencia entre ambos minerales (FIG.85 y 86) que aumenta progresivamente por efecto de las disoluciones sólidas.

Junto con los equilibrios en los que solo influye la fO_2 , existen otros condicionados por la XCO_2 y aH_2O . Así, las paragénesis con calcita, wollastonita o epidota están limitadas por ecuaciones en las que intervienen el CO_2 y/o H_2O ; bajas fCO_2 o aH_2O reducen sensiblemente el campo de estabilidad de estos minerales.

En la FIG.86 se han proyectado los equilibrios redox en un diagrama fO_2 -T para las fases puras a 1 kb, $XCO_2=0.05$ y $NaCl=0.01$, mientras que la FIG.87 se ha construido a partir de la actividad media de los componentes de los minerales en el skarn a la misma presión y composición del fluido. Como se observa, los campos de estabilidad del granate y del clinopiroxeno se expanden al disminuir la actividad de sus términos férricos. La fracción molar de CO_2 también tiene una gran influencia en la topología; así, a altas XCO_2 (FIG.85), el equilibrio $Ep + Wo = Ad + An$ se encuentra a mayor temperatura que la recta $Cc + Q = Wo + CO_2$ (16), permitiendo que aparezca el equilibrio $Ep + Wo = Cc + Hd + An$. A menores XCO_2 (FIG.86) el equilibrio $Ep + Wo = Ad + An$ se desplaza hacia la izquierda y las reacciones con epidota y wollastonita son metaestables.

El límite superior de estabilidad de la andradita y

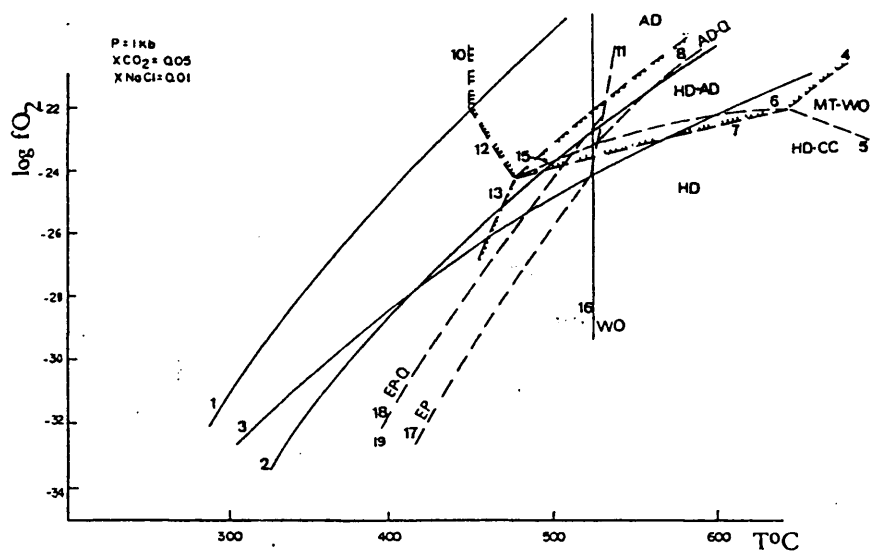
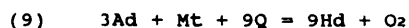


FIG.86.- Diagrama T-log $f\text{O}_2$ para el skarn de alta temperatura ($P=1 \text{ kb}$, $X_{\text{NaCl}}=0.01$, $X_{\text{CO}_2}=0.05$) asumiendo actividad unidad de los minerales. Misma leyenda que la FIG.87. Las líneas con rayas presentan el límite de estabilidad de la andradita y con puntos el de la hedembergita. Se han representado las paragénesis más comunes.

hedembergita a fO_2 medias (entre QFM y HM) es de 750-800°C y, por lo tanto, superior a la temperatura "solidus" de una intrusión granítica a 1 kb. (650-700° C, WINKLER, 1978).

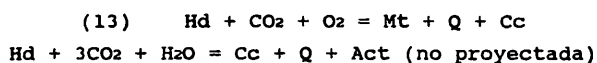
Por lo que respecta a la fO_2 , el campo de estabilidad del clinopiroxeno queda limitado a altas fO_2 por la reacción clásica:



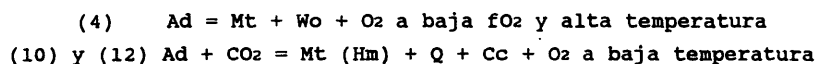
estudiada experimentalmente por GUSTAFSON (1974). BURTON et al., (1982) calculan para ella la siguiente ecuación:

$$\log fO_2(\pm 0.12) = -26.457/T + 12.12 + 0.087(P-1)/T$$

que marca por lo tanto el límite superior de fO_2 del skarn de alta temperatura. La aparición de clinopiroxeno a baja temperatura está limitada por las reacciones:



En el caso de la andradita, su estabilidad queda limitada por las reacciones:



Sin embargo, estos límites inferiores de temperatura (reacc. 10, 12 y 13 en las FIG. 86 y 87) rara vez se alcanzan en los skarns, ya que estos minerales suelen estar sustituidos metasomáticamente por otros como la epidota o actinolita. Si el skarn es muy rico en Fe, parte del campo de estabilidad de la hedembergita y andradita puede estar limitado por el de la ilvaíta.

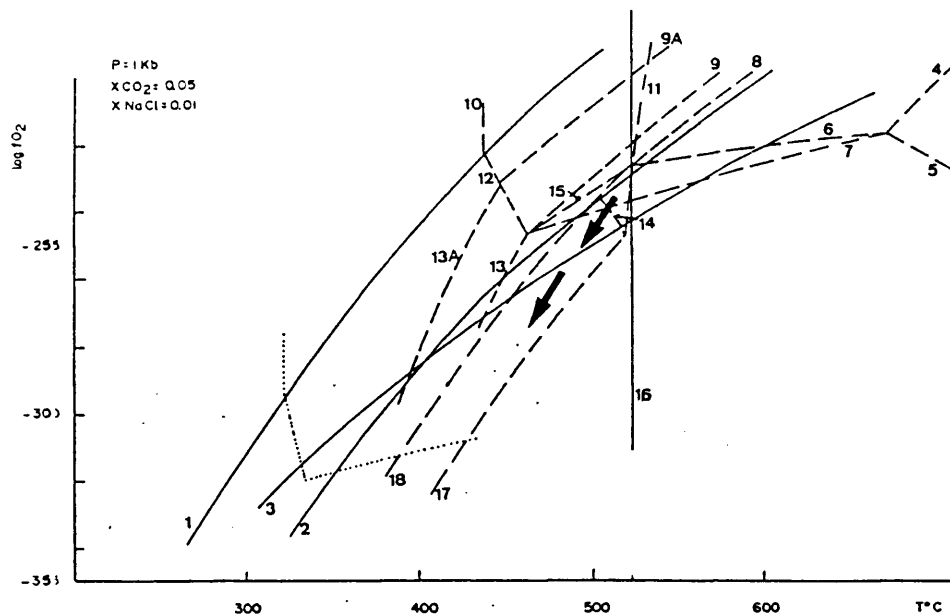
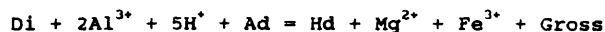


FIG.87.- Diagrama T-log fO_2 para el skarn de alta temperatura ($P=1\text{kb}$, $X_{NaCl}=0.01$, $X_{CO_2}=0.05$ suponiendo las actividades medias de los minerales (CUADRO XXIX). 1.- Tampón hematites-magnetita (HM), 2.- Tampón cuarzo - magnetita - fayalita (QFM), 3.- Tampón del grafito (CCO_2) 4.- $Ad = Mt + Wo + O_2$ 5.- $Mt + Wo + Q = Cc + Hd + O_2$ 6.- $Ad + Wo + CO_2 = Hd + Cc + O_2$ 7.- $Ad + CO_2 = Cc + Hd + Mt + O_2$ 8.- $Ad + Q = Hd + Wo + O_2$ 9.- $Hd + O_2 = Ad + Mt + Q$ 9A.- $Hd_{75}Jo_{15} + O_2 = Ad + Mt + Q$ (BURTON et al., 1982) 10.- $Ad + CO_2 = Hm + Cc + Q + O_2$ 11.- $Ep + CO_2 = Cc + Ad + Mt + An$ 12.- $Ad + CO_2 = Mt + Q + Cc + O_2$ 13.- $Mt + Q + Cc = Hd + CO_2 + O_2$ 13A.- $Mt + Q + Cc = Hd_{75}Jo_{15} + CO_2 + O_2$ 14.- $Ad + An + CO_2 = Cc + Ep + Hd + O_2$ (metaestable) 15.- $Ad + Q + CO_2 = Hd + Cc + O_2$ 16.- $Cc + Q = Wo + CO_2$ 17.- $Ep = An + Mt + Hd + H_2O + O_2$ 18.- $Ep + Q = Hd + An + H_2O + O_2$. La línea de puntos corresponde a la máxima estabilidad a baja temperatura de los granates más ricos en grossularia del skarn de alta temperatura. Las flechas corresponden a la evolución posible de este skarn de alta temperatura. La actividad de la epidota es la de en equilibrio con el granate a cada temperatura.

Las relaciones granate-piroxeno han sido exhaustivamente estudiadas por ZHARIKOV (1970), SOLER (1977) y CASQUET (1980), entre otros. ZHARIKOV (op.ct.) establece que los dos minerales se relacionan mediante un complejo equilibrio iónico, a través del fluido, del tipo:



y este equilibrio depende fuertemente del pH. Para SOLER (1977), CASQUET (1980) y BOWMANN y ESSENE (1985) este equilibrio depende también de la $f\text{O}_2$ y el pH mediante ecuaciones del tipo:



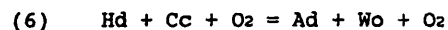
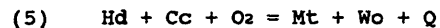
(SOLER, op.ct.) y por lo tanto los diagramas de ferruginosidad reflejan las $f\text{O}_2$ relativas de los diferentes tipos de granatopiroxenitas.

La asociación hedembergita-cuarzo es estable en todo el campo de la hedembergita, mientras que la andradita-cuarzo queda limitada por las reacciones



y a baja $f\text{O}_2$ la asociación andradita-cuarzo no es posible.

En el caso de la calcita ocurre lo opuesto; la asociación andradita-calcita es estable en todo el campo de estabilidad de la andradita, mientras que la asociación hedembergita-calcita está limitada a altas $f\text{O}_2$ por:



La influencia del contenido en Mn en el clinopiroxeno es muy superior a la del Mg; un 15% de johansenita amplía el campo de estabilidad en una proporción equivalente a un 50% de diopsido (BURTON et al., 1982). El trazado de la curva para $Hd_{85}Jo_{15}$ puede ser calculada a partir de la ecuación:

$$\log fO_2(\pm 0.12) = -26.457/T + 13.42 + 0.087(P-1)/T$$

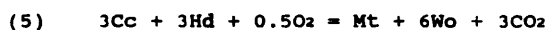
por lo que se sitúa 1.3 unidades de log fO_2 por encima de la de Hd_{100} . El aumento del contenido en johansenita del piroxeno incrementa el campo de estabilidad de éste hacia fO_2 más altas, temperaturas más bajas y aH₂O superiores (ABRECHT, 1985), aunque disminuye su límite superior de estabilidad térmica a unos 600° en el caso de $Hd_{70}Jo_{30}$ (BURTON et al., 1982) y hasta 300°C en el caso de Jo_{100} (ABRECHT, op.ct.).

El factor que determina el contenido de Mn en el granate es desconocido aunque podría estar relacionado con variaciones de la fO_2 (NEWBERRY, 1982).

Aunque el condicionante principal de la presencia de Mn en el granate o piroxeno en la proporción de éste en el fluido (e.g., EINAUDI et al., 1981, NEWBERRY, 1983), la causa fundamental del reparto del Mn entre granate y piroxeno es desconocida. En general, los granates de los skarns de alta temperatura tienen habitualmente contenidos muy bajos en Mn, al contrario que los piroxenos; esta tendencia se invierte a baja temperatura, tal como ocurre en la evolución del skarn de Almadenes (Cap.IV). Este alto coeficiente de reparto (Mn piroxeno)/(Mn granate) en el skarn de alta temperatura de Almadenes hace que el clinopiroxeno amplíe considerablemente su campo de estabilidad a costa del de el granate.

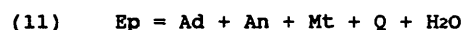
La wollastonita suele definir una zona metasomática temprana en los skarns cálcicos (EINAUDI et al., 1981), aunque es un mineral raro en los más ricos en Fe (BURTON et al., 1982). La

presencia local de la paragénesis Hd + Q en Revenga (II Parte) posibilita teóricamente la estabilidad de la wollastonita por encima de los 523°C, mientras que en Almadenes la subsaturación en sílice inhibe su formación. En ambos casos, en condiciones de alta aFe, y para las condiciones fO₂-T probables en Almadenes la wollastonita pasaría a andradita o hedembergita mediante las reacciones

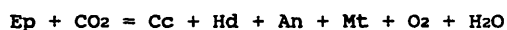
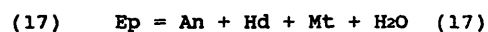


apareciendo la asociación Mt-Wo solo a temperaturas muy altas (>650°C); el campo de estabilidad de la wollastonita con magnetita se amplía en relación directa a la XCO₂.

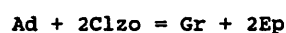
La epidota es estable hasta altas temperaturas; su límite lo define la reacción:



y el límite a baja fO₂ lo definen:

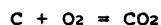


ésta última no representada en la FIG.87 por aparecer a fO₂ muy bajas (a 600° logfO₂=-41.97). Por lo tanto su campo de estabilidad está dentro de las condiciones definidas para el skarn de alta temperatura y su ausencia es también debida a la composición del fluido, probablemente una baja Al³⁺/aH⁺. Si aparece en equilibrio con granate su composición queda condicionada por la ecuación:

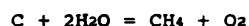
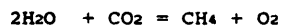


ya tratada previamente (Cap.VII.3.2.4.).

La presencia de grafito en alteraciones hidrotermales es característica de ambientes muy reductores. La curva tampón queda definida por la ecuación:



Las reacciones



(e.g., YUI, 1966) se producen a fO_2 excesivamente bajas y hacen que en el fluido haya cantidades apreciables de CH_4 , no detectado en las inclusiones fluidas.

El grafito ha sido citado en skarns como mineral relicto metamórfico consumido durante el metasomatismo (e.g., YUI, 1966, SOLER, 1977) y solo muy raramente como mineral metasomático. En Almadenes es claramente metasomático y aparece ligado a la hedembergita y esfalerita, pero nunca en contacto directo con la andradita. Una XCO_2 máxima de 0.05 limita el campo de estabilidad del grafito al señalado en la FIG.87, donde no es estable con granate rico en andradita. El aumento en la proporción de grossularia expande el campo del granate, aunque en ningún momento llega a ser paragenético con grafito y hedembergita a temperaturas intermedias o bajas; la actividad media de la grossularia en el granate ($a=0.4$, FIG.87) permite, sin embargo, que la asociación granate - clinopiroxeno - grafito sea estable por encima de los $560^\circ C$, temperatura superior a la establecida para esta etapa. Estas consideraciones son acordes con el hecho de que no se haya encontrado en ningún caso granate asociado a grafito en este skarn.

Tal como se discute posteriormente en la termodinámica del skarn de baja temperatura, la actinolita también puede ser

paragenéticamente estable en el skarn de alta temperatura, sobre todo en condiciones reductoras, y su ausencia solo puede estar motivada, al igual que en el caso de la epidota, por la composición del fluido, que inhibe la formación de actinolita a favor de la hedembergita.

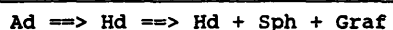
Por lo tanto, dentro del campo de fO_2 -T definido para el skarn de alta temperatura es teóricamente posible la formación de asociaciones con



aunque la andradita y el cuarzo y la calcita y el cuarzo (a temperatura $>530^\circ C$) son incompatibles entre sí y reaccionan. Su ausencia se interpreta como motivada por la composición del fluido; bajas $aSiO_2$, aCa^{2+} y aAl^{3+} parecen ser responsable de su falta. La ausencia de los minerales hidratados (epidota y actinolita) ha sido explicada por KWAK (1986) como debido a que la actividad del agua a alta temperatura es muy baja, ya que la salinidad y XCO_2 son elevadas en fluidos magmáticos. Esta baja aH_2O inhibe la formación de minerales hidratados a costa de los anhidros; posteriormente, una bajada de la salinidad y XCO_2 incrementa la aH_2O y precipitan los minerales hidratados. Esta hipótesis no es aplicable a estos skarns, en los que la actividad del agua es muy alta desde los primeros estadios ($aH_2O \approx 0.898$); el paso de minerales anhidros a hidratados parece corresponder a una variación en la composición de las disoluciones, tal como se discute posteriormente.

Evolución probable de la fO_2 durante la formación del skarn de alta temperatura.

La secuencia mineralógica observada en el skarn de alta temperatura:



no puede ser explicada solamente por el descenso progresivo

T = 500°C XCO2=0.05 XNaCl=0.01

Paragènesis	logfO2 (1)	logfO2 (2)	logfO2 (3)
Ad-Q	>-23.2	>-22.9	>-21.5
Ad-Hd	-24.7 a -23.5	-24.7 a -23.7	-24.7 a -23.4
Ad-Hd-Q	-23.5 a -23.2	-23.7 a -22.9	-23.4 a -21.5
Ad-Hd-Graf	-----	-24.9 a -24.7	-28.3 a -24.7
Hd-Graf	<-24.7	<-24.9	<-28.3

ETAPA	MFeS(en Sph)	aFeS	logfS2
SK ALTA T 500° 1 kb	1.6-2.77	0.045-0.078	-2.11 a -1.64 (*)
SK ANFIBOLITICO 350° 0.5 kb	7.27-10.68	0.197-0.284	-7.80 a -7.48
SKARN EP+CL 300° L-V	5.3-11.71	0.14-0.298	-9.89 a -9.24
CLORITITA I 300° L-V	10.6-11.85	0.271-0.304	-9.91 a -9.81
CLORITITA II 300° L-V	8-15.55	0.208-0.387	-10.12 a -9.58
VENAS HIDROTERM. 250° L-V	3.07-3.14	0.082-0.084	-11.24 a -11.22

:

CUADRO XXXII.- a) Estabilidad en el espacio fO2-T de las diferentes asociaciones presentes en el skarn de alta temperatura. (1) actividad unidad (2) actividad media (3) actividad mínima. Basado en las FIG.86 y 87. b) Relaciones T-fS2-composición de la esfalerita (en equilibrio con pirita) del skarn de Almadenes. La aFeS ha sido calculada a partir de SPRY y SCOTT (1986) y la fS2 a partir de CRAIG y VAUGHAN (1987). (*) En el skarn de alta temperatura la pirita no es estable y la fS2 es la proyección de ésta dentro del campo de la magnetita.

de la temperatura a 1 kb., $X_{NaCl}=0.01$ y X_{CO_2} máxima de 0.05 (FIG.87), ya que en condiciones isotermas la sucesión zonal observada es también posible por efecto de una disminución progresiva de la fO_2 . Las condiciones de estabilidad de las distintas paragénesis se muestra en el CUADRO XXXIIa.

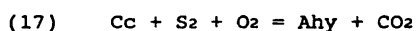
Esta evolución del skarn de alta temperatura, con desestabilización del granate frente a la hedembergita y posterior formación de grafito, parece corresponder a un proceso en el que la fO_2 cae bruscamente de una manera sincrónica con la temperatura desde el campo de la andradita hasta por debajo del tampón QFM (para que el grafito sea estable por encima del QFM las temperaturas de formación del skarn han de ser bastante bajas, $<400^{\circ}C$). Las causas de esta evolución pueden ser, bien un tamponamiento interno producido por el mismo protolito o bien uno externo ligado a fluidos muy reductores. Aunque los fluidos fueran de un origen magmático ligado a granitos de tipo "S", y por lo tanto fuertemente reductores, los datos de inclusiones fluidas (fluidos con $H_2O-NaCl$), la propia distancia a los cuerpos graníticos y la paragénesis de las rocas metamórficas encajantes (con piritita, calcopiritita, cuarzo y magnetita y por lo tanto encima de los tampones QFM y Py-Po) indican que estos fluidos difícilmente podrían mantener sus características composicionales originales. Por lo tanto, un tamponamiento interno, producido por los propios mármoles, parece ser la causa más probable de este proceso. La interacción de fluidos, con fO_2 intermedias a altas, con estos mármoles produce inicialmente paragénesis en un rango de fO_2 intermedio; a medida que el skarn evoluciona el sistema se aísla progresivamente del exterior y los fluidos en la zona más interna del skarn son capaces de generar paragénesis con grafito.

Estos skarns tan reductores, con evolución por debajo del tampón QFM, son relativamente habituales y han sido citados por ZHARIKOV (1970), EINAUDI (1977) y BROWN y ESSENE (1985).

Diagrama fO_2 - fS_2 .

Los minerales de la ganga. La sulfidización del granate y piroxeno.

Las relaciones del granate-piroxeno en el espacio fO_2 - fS_2 han sido estudiadas en detalle por GAMBLE (1982), que establece un conjunto de reacciones de sulfidización complementarias a las del espacio T- fO_2 en las que ambos minerales reaccionan a wollastonita + fase rica en Fe. Sin embargo, el estudio de GAMBLE (op.ct.) se restringe a paragénesis con XCO_2 nula y presencia de wollastonita. En presencia de CO_2 , como es lo supuesto en el caso de Almadenes, la wollastonita no es estable y en su lugar el granate y piroxeno reaccionan a calcita, cuarzo y fase rica en Fe. En estas condiciones, la andradita queda limitada por las reacciones 9, 13, 14, 15 y 16 y la hedembergita por las reacciones 6, 11 y 12 de la FIG.88. A altas fS_2 y fO_2 , la calcita reacciona para formar anhidrita mediante la reacción:



y que se produce a mayores fO_2 y fS_2 que su equivalente con wollastonita. Esta variación en el campo de estabilidad de la anhidrita hace que el campo de la esfena no dependa de la fO_2 ni fS_2 y por lo tanto no pueda ser proyectado en este diagrama. Aparte de estas modificaciones a altas fugacidades de O_2 y S_2 , la topología del sistema no varía sustancialmente con la wollastonita o la calcita+cuarzo (FIG.88); sólo existe un pequeño incremento en la estabilidad de ambos minerales hacia altas fS_2 .

En esta figura se observa que la andradita es más estable que la hedembergita respecto a la fS_2 (hasta $10^{-2.9}$ bar, mientras que la hedembergita lo es hasta $10^{-7.1}$ bar) y que un incremento de fS_2 puede producir andradita a partir de hedembergita. Sin embargo, la presencia de proporciones relativamente elevadas de molécula johansenítica amplía el campo de estabilidad del piroxeno hasta cerca del de la andradita (limitado por

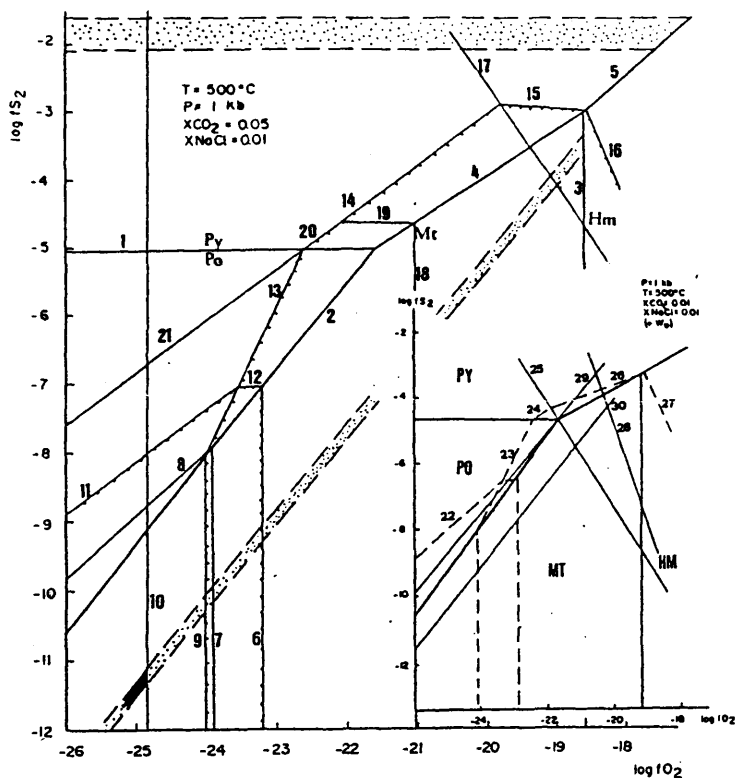
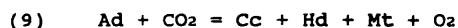


FIG.88.- Diagrama isobárico e isoterma $\log fO_2 - \log fS_2$ a $500^\circ C$ y 1 kb. de presión, con $XCO_2=0.05$ y $XNaCl=0.01$. Las líneas gruesas representan los límites de estabilidad de los minerales de hierro 1.- $Py = Po+S_2$ 2.- $Po+O_2 = Mt+S_2$ 3.- $Mt+O_2 = Hm$ 4.- $Mt+S_2=Py+O_2$ 5.- $Hm+S_2 = Py+2$. Curvas del estabilidad del granate y piroxeno 6.- $Ad+Q+Mt = Hd+O_2$ 7.- Tampón QFM 8.- $Fay+S_2 = Po+Q$ 9.- $Ad+CO_2 = Cc+Hd+Mt+O_2$ 10.- $C+O_2 = CO_2$ 11.- $Hd+CO_2+S_2 = Po+Cc+Q+O_2$ 12.- $Hd+S_2 = Ad+Po+Q$ 13.- $Ad+CO_2+S_2 = Po+Q+Cc$ 14.- $Ad+S_2+CO_2 = Cc+Q+Py$ 15.- $Ad+S_2 = Py+Ahy+Q+O_2$ 16.- $Ad+O_2+S_2 = Hm+Ahy+Q$ 17.- $Cc+S_2+O_2 = Ahy+CO_2$ Curvas para HdesJois (extrapoladas de BURTON et al., 1982 y GAMBLE, 1982). 18.- $Ad+Q+Mt = HdesJois+O_2$ 19.- $HdesJois+S_2 = Ad+Py+Q$ 20.- $Py+Q+Cc+O_2 = HdesJois+S_2+CO_2$ 21.- $HdesJois+CO_2+S_2 = Py+Cc+Q+O_2$. La zona punteada corresponde al campo de estabilidad de la esferalerita del skarn en equilibrio con pirita o magnetita. La zona sombreada es la definida para el skarn de alta temperatura por intersección de la composición de la esferalerita con la fO_2 definida previamente. El esquema menor representa los campos de estabilidad del granate y piroxeno en equilibrio con wollastonita. 22.- $Hd+S_2 = Wo+Q+Po+O_2$ 23.- $Ad+S_2 = Wo+Po+O_2$ 24.- $Ad+S_2 = Wo+Py+O_2$ 25.- $Wo+S_2+O_2 = Ahy+Q$ 26.- $Ad+S_2 = Ahy+Q+Py+O_2$ 27.- $Ad+S_2+O_2 = Ahy+Q+Hm$ 28.- $Esf+S_2+O_2 = Rut+Ahy+Q$ 29.- $Sch+Q+S_2 = WS_2+Wo+O_2$ 30.- $Pow+Q+S_2 = Mo+Wo+O_2$ (tomadas de BOWMAN y ESSENE, 1985).

reacciones 18, 19, 20 y 21 para 15%Jo).

En las condiciones definidas en la FIG.88 el granate rico en andradita puede coexistir con cualquier mineral de Fe y con anhidrita, mientras que el clinopiroxeno rico en Hd solo lo hace con pirrotina y magnetita (excepto para los términos ricos en Jo, que lo hacen también con pirita); estas conclusiones son coherentes con los datos de GAMBLE (1982), que indican que la pirita no es estable con la Hd_{100} a más de 288°C y con Hd_{50} a más de 395°C. La introducción de CO_2 en el sistema define la estabilidad de la andradita a baja fCO_2 mediante la reacción:



que limita el campo de la andradita cuando existen pequeñas cantidades de CO_2 en el sistema, factor no considerado en el estudio de GAMBLE (1982).

La presencia de piroxeno o granate modifican los campos de estabilidad de los minerales metálicos de Fe a baja fS_2 y fO_2 , y sólo en condiciones de alta concentración de Fe aparecen estos minerales en equilibrio con granate o piroxeno; por eso son tan raros los skarns que presentan abundantes minerales de Fe en el skarn de alta temperatura. La destrucción del granate y piroxeno permite estabilizar los sulfuros y óxidos de Fe durante el aposkarn.

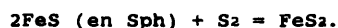
La sulfidización de la actinolita o de la epidota no parece posible ya que esta exigiría valores muy altos de fS_2 , por lo que no se han representado en la FIG.88.

Minerales metálicos del sistema Zn-Fe-S.

La esfalerita es el único mineral metálico presente en el skarn de alta temperatura. Junto con la arsenopirita es el mineral más refractario y el que puede dar más información sobre las condiciones de formación de la mineralización (BARTON y

SKINNER, 1979).

El contenido en FeS de una esfalerita define una curva tampón T-fS₂ si el sistema está saturado en FeS (en equilibrio con pirrotina o pirita) mediante la reacción:



La actividad del FeS en la esfalerita ha sido obtenido a partir de la expresión (SCOTT y SPRY, 1986):

$$a_{\text{FeS}} = 2.7489N + 0.4061NP - 1.4492N^2 - 0.0002Nt - 0.0004NtP$$

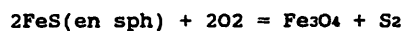
donde $N = M_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$, P es en Kb y t se expresa en °C. Mediante la ecuación definida por CRAIG y VAUGHAN (1987):

$$\Delta G_r^\circ = -67033 + 66.87T(^{\circ}\text{K})$$

siendo $\log K = \Delta G_r / -2.303RT = -2\log a_{\text{FeS}} - \log f_{\text{S}_2}$
es posible calcular $\log f_{\text{S}_2}$ mediante la expresión

$$-\log f_{\text{S}_2} = -67033 + 66.87T/2.303RT + 2\log a_{\text{FeS}}$$

(CUADRO XXXIb) asumiendo para la pirita actividad unidad. Las bajas fO₂ deducidas para este skarn indican que es la magnetita, y no la pirita, la fase teóricamente estable con la esfalerita (FIG.88). En estas condiciones, el campo de estabilidad de la esfalerita en equilibrio con magnetita puede ser extrapolado a partir del de la esfalerita en equilibrio con pirita mediante la reacción



cuyo trazado es equivalente a una prolongación de las líneas de igual fS₂ paralelamente al límite magnetita-pirrotina.

Definida la fO_2 es posible, por lo tanto, establecer una fS_2 de formación en el diagrama fS_2 - fO_2 a P-T fijos (FIG.88). La intersección de las líneas de igual fS_2 con las curvas de estabilidad del piroxeno en presencia de grafito definen una fugacidad máxima de S_2 de $10^{-11.15}$ bar; esta baja fS_2 indica la pequeña mES del skarn inicial, lo que inhibe también la formación de sulfuros. Estos valores de fS_2 son, sin embargo, aproximados, ya que la magnetita no es mineral estable en el skarn clinopiroxenítico; es necesario un estudio de las relaciones esfalerita - hedembergita para resolver este problema.

Los pocos datos existentes sobre la estabilidad de la scheelita a altas presiones indican que ésta es estable en un amplio rango de fS_2 y fO_2 en equilibrio con wollastonita, cuarzo y/o molibdenita (BROWN y ESSENE, 1985). Aunque el cuarzo y la wollastonita no son estables en este caso, la scheelita aparece en skarns de alta temperatura formados en rangos de fO_2 y fS_2 similares a los de Almadenes (e.g., Costabona, GUY, 1979, Salau, SOLER, 1977) y ligada a los granates y/o piroxenos. Su ausencia en Almadenes parece ser debida fundamentalmente a problemas de solubilidad; visto que la aCa^{2+}/aH^{+2} es también relativamente alta, su inestabilidad probablemente esté relacionada con la ausencia de suficiente W como para hacerla precipitar.

VII.5.2.3.- El skarn intermedio y epidotítico.

El skarn intermedio se diferencia del de alta temperatura por el pequeño contenido en Fe y Mn de los granates y piroxenos y por la estabilización de la epidota e idocrasa. El skarn epidotítico está compuesto casi exclusivamente por epidota, con cantidades accesorias de cuarzo, clorita, pirita y calcopirita.

Diagrama T- XC_{O_2}

El bajo contenido en Fe de los granates y piroxenos del skarn intermedio reduce los campos de estabilidad del granate y del piroxeno respecto a los del skarn de alta temperatura (FIG.89).

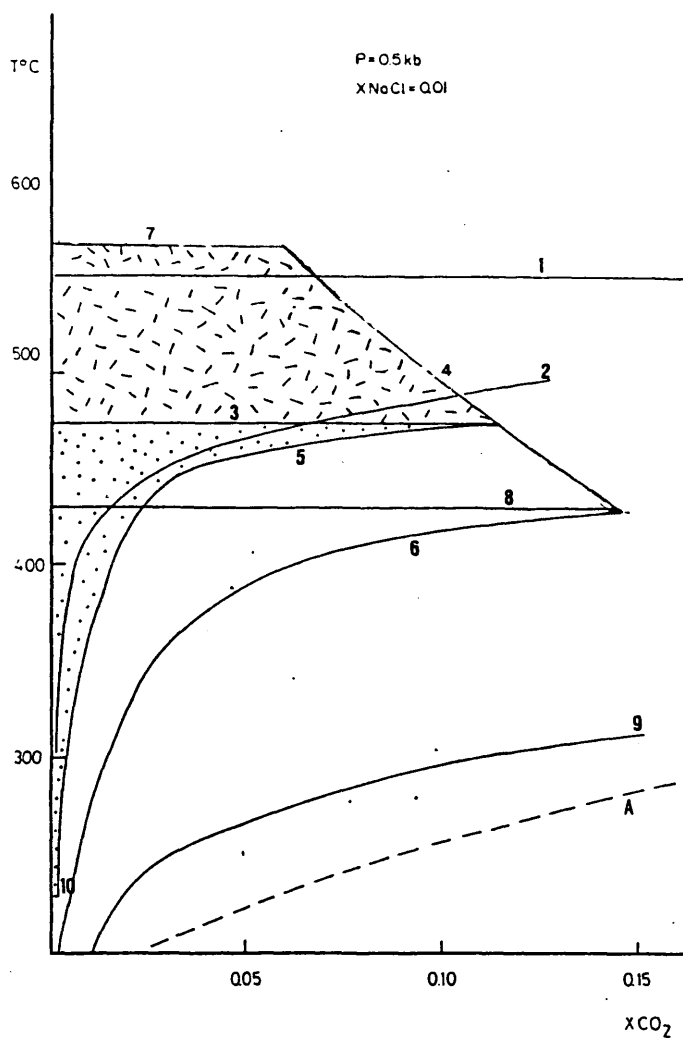
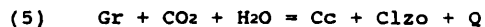


FIG. 89.- Diagrama T- X_{CO_2} para el skarn intermedio y epidotítico ($P=500 \text{ b}$, $X_{\text{NaCl}}=0.01$). El área a trazos representa el campo de la estabilidad de la epidota sin cuarzo y la punteada el de la epidota con o sin cuarzo. La línea a trazos (A) representa el límite de inmiscibilidad parcial $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (BOWERS y HELGESON, 1984a). 1.- $\text{Gr}+\text{Q} = \text{An}+\text{Wo}$ 2.- $\text{Cc}+\text{Q} = \text{Wo}+\text{CO}_2$ 3.- $\text{Q}+\text{Clzo} = \text{An}+\text{Gr}+\text{H}_2\text{O}$ 4.- $\text{Clzo}+\text{CO}_2 = \text{An}+\text{Cc}+\text{H}_2\text{O}$ 5.- $\text{Cc}+\text{Q}+\text{Clzo} = \text{Gr}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 6.- $\text{Cc}+\text{Q}+\text{Tr} = \text{Di}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 7.- $\text{Clzo} = \text{An}+\text{Gr}+\text{Cor}+\text{H}_2\text{O}$ 8.- $\text{Q}+\text{Tr}+\text{Clzo} = \text{An}+\text{Di}+\text{H}_2\text{O}$ 9.- $\text{Rut}+\text{Q}+\text{Cc} = \text{Esf}+\text{CO}_2$ 10.- $\text{Gr}+\text{Q}+\text{tr} = \text{Di}+\text{Clzo}+\text{H}_2\text{O}$

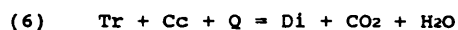
Así, el campo de estabilidad de la grossularia está limitada por las reacciones:



no proyectadas en la FIG.89 por aparecer a mayores XCO_2 o temperaturas que las ahí consideradas y

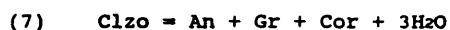


mientras que el diopsido puede ser estable por encima de la curva

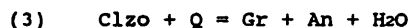


La asociación de ambos minerales, sobre todo en ausencia de cuarzo, implica un amplio rango de condiciones, tanto en temperatura como en XCO_2 e impide definir las condiciones precisas de formación.

El límite superior de estabilidad de la clinozoisita con respecto a la temperatura queda definido por la reacción:



y por la



en presencia de cuarzo. Con respecto a la XCO_2 el límite lo marca la reacción:



Las curvas (4) y (7) de la FIG.89 limitan el campo de

estabilidad del skarn intermedio de Almadenes en el espacio T-XCO₂ indicando que, para las composiciones definidas el skarn intermedio solo es estable a XCO₂ menores de 0.12, ya que a mayores XCO₂ las epidotas se desestabilizan a grandita con calcita, anortita (y magnetita si se tiene en cuenta el término pistacita de la epidota, reacción 4) o la grossularia pasa a calcita, cuarzo y clinozoisita (5). Su campo de estabilidad térmica queda comprendido entre 569°C (reacción 7), y menos de 300°, donde se forma prehnita (y magnetita). La reacción (3) supone un límite térmico superior para la presencia de cuarzo junto con la epidota de unos 474°, lo que define una temperatura máxima para el skarn epidotítico. Una mayor aproximación se obtiene calculando los campos de estabilidad para la XCO₂ definida previamente de 0.01. Así, la asociación granate - piroxeno - epidota del skarn intermedio se puede formar entre 366 y 569°C, aunque el piroxeno sin los otros dos minerales es estable hasta temperaturas todavía más bajas (268°C); en el skarn epidotítico este rango de temperaturas queda comprendido entre 365 y 474°C. Estas condiciones son muy poco restrictivas en comparación con las definidas por las inclusiones fluidas y estabilidad de la idocrasa, aunque son coherentes con los datos definidos en el Cap.VII.3.4.

La idocrasa es un mineral característico de los skarns y su campo de estabilidad ha sido estudiado por diversos autores (e.g., SHOJI, 1975, HOCELLA et al., 1982). La idocrasa magnésica en ausencia de cuarzo e hidrogrossularia es estable entre los 370-450°C y 700-730°C, siendo el efecto de la presión pequeño. Su asociación con cuarzo disminuye este límite superior a 430-460°C, donde se destruye a wollastonita, diopsido y grossularia (FIG.80); esta asociación idocrasa-cuarzo es estable solo a XCO₂ muy bajas, inferiores a 0.015 a 2 kb. (HOCELLA et al., op.ct.). Aun en ausencia de cuarzo, la idocrasa magnésica nunca se forma a XCO₂ superiores a 0.05, lo que es acorde con el carácter predominantemente acuoso de los fluidos del skarn. La entrada de Fe en la fórmula estructural amplía el campo de

estabilidad y la hace también dependiente de la fO_2 .

No se ha detectado la presencia de hidrogrossularia (SHOJI, 1975), posible también a altas actividades de agua, ya que parece ser estable a temperaturas de formación menores que las estimadas para este skarn intermedio ($<300^\circ\text{C}$, sobre todo si presenta molécula andradítica),

Estabilidad de los minerales en el espacio T- fO_2 - fS_2

La escasez de andradita en el granate y de hedembergita en el piroxeno, así como la ausencia de grafito, cuarzo o magnetita en el skarn intermedio hace que las condiciones fO_2 -T de la asociación granate - piroxeno - epidota sean difícilmente precisables (FIG.91). Estas quedan limitadas en condiciones oxidantes por la curva de desestabilización del clinopiroxeno a altas fO_2 (20B) que define una fO_2 máxima de $10^{-26.4}$ bars a 400°C . Sin embargo, la presencia de granates subcálcicos (ricos en Mn y/o con alta relación Fe^{2+}/Fe^{3+}) en el skarn intermedio implica, además de una aCa^{2+} muy baja, un carácter reductor, tal como ha sido puesto en evidencia por NEWBERRY (1983).

Los minerales de la serie de la epidota son característicos de skarns con una aAl^{3+}/aH^{+3} relativamente alta y se forman en un amplio rango de XCO_2 , fS_2 y fO_2 (FIG.89 y 91). Los trabajos de HOLDAWAY (1972), LIOU (1971, 1973), TAYLOR y LIOU (1978) y BIRD y HELGESON (1980) sobre las relaciones de la epidota con la fO_2 y la T indican que la relación Al/Fe de ésta es poco dependiente de la temperatura y mucho de la fO_2 . Si hay Fe asequible en la roca, el contenido en pistacita de la epidota es proporcional a la fO_2 y si ésta está en equilibrio con cuarzo el límite de estabilidad es una reacción continua que corta las curvas tampón en el diagrama fO_2 -T (LIOU, 1973). En la FIG.91 se observa como la epidota es estable hasta muy bajas fO_2 , por debajo de los tampones QFM y del grafito (curvas 5 y 10 de la FIG.91), y por lo tanto este límite inferior lo es en exceso para el skarn intermedio y epidotítico. Sin embargo, la

extrapolación de los datos de LIOU (1973) a 2 kb. para las composiciones del skarn epidotítico, paragenético con cuarzo, indican para éste fO_2 relativamente bajas, entre los tampones QFM y NNO, situado este último aproximadamente a 10^{-25} bars a $400^\circ C$. Estas bajas fO_2 del skarn epidotítico son coherentes con las condiciones reductoras de formación del skarn intermedio.

En el espacio fO_2 -T el término pistacítico de la epidota es estable entre $220\pm 50^\circ C$ a 1-6 kb, donde se forma prehnita y óxido de hierro, y unos $635\pm 75^\circ$ en donde pasa a anortita, magnetita, andradita y agua. El recálculo de estas reacciones límite para las actividades medias de la epidota en Almadenes y para un granate teóricamente en equilibrio con éstas según el método de BIRD y HELGESON (1980), con aAd entre 0.6 y 1, hace disminuir el límite superior de aparición hasta los $422\text{--}437^\circ C$ y el inferior a los 315° , rango de estabilidad muy acorde con los estimados en el diagrama T- XCO_2 y en capítulos previos.

La posterior sustitución de estos skarns, formados en condiciones reductoras, por el skarn anfibólico sugiere una oxidación progresiva del sistema hidrotermal (FIG.91). Por ello, estos skarns intermedio y epidotítico representan posiblemente un tránsito entre las condiciones esencialmente reductoras del skarn de alta temperatura a otras sensiblemente más oxidantes que dominan durante la formación del aposkarn. Esta evolución la interpretamos como fruto de la progresiva interacción de los fluidos que circulan por la zona de cizalla con el skarn de alta temperatura ya formado.

El skarn intermedio presenta pocos minerales metálicos por lo que su interpretación en términos de fS_2 - fO_2 es difícil. Los campos de estabilidad de términos tan pobres en andradita y hedembergita son muy amplios; así, cálculos similares a los realizados para el skarn de alta temperatura indican que esta asociación granate - piroxeno es estable hasta $10^{-6.6}$ bars de fS_2 a $400^\circ C$ y 500 bars. Las curvas de sulfidización de epidota

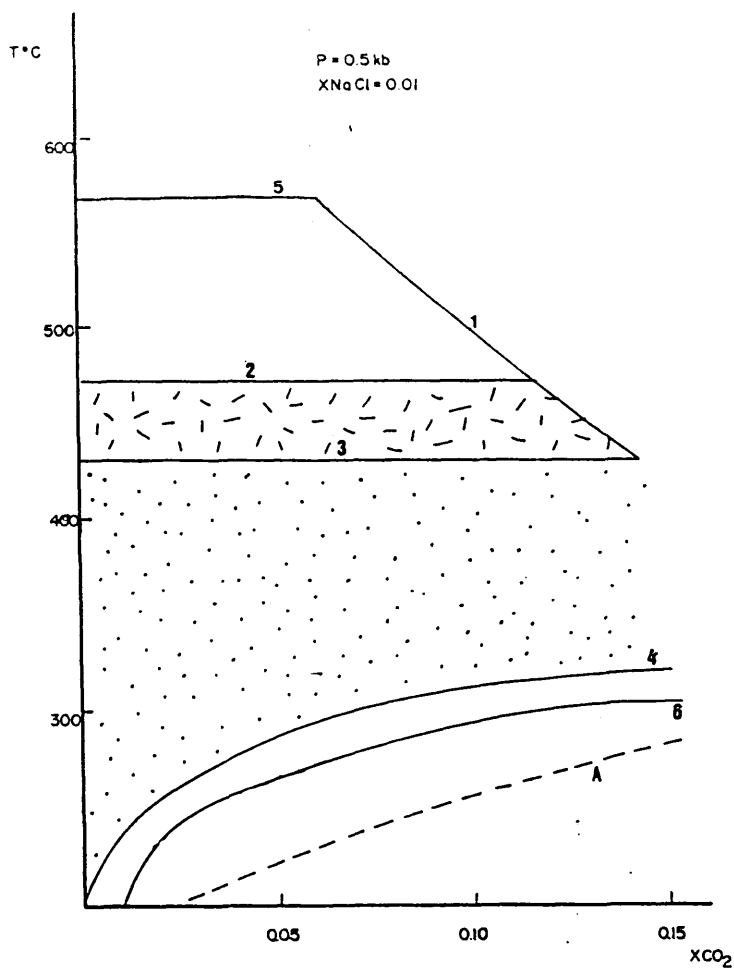


FIG. 90.- Diagrama T-XCO₂ para el skarn anfibolítico a 500 bar, XNaCl=0.01. Reacciones más representativas del sistema Si-Al-Ca-Mg-CO₂-H₂O. 1.- Clzo+CO₂ = An+Cc 2.- Clzo+Q = An+Gr+H₂O 3.- Q+Tr+Clzo = An+Di+H₂O 4.- Tc+Cc+Q = Tr+CO₂+H₂O 5.- Clzo = An+Gr+Cor+H₂O 6.- Rut+Q+Cc = Esf+CO₂. La línea discontinua representa el límite de inmiscibilidad parcial H₂O-CO₂ (BOWERS y HELGESON, 1984a). La zona rayada representa el campo de estabilidad de la epidota+cuarzo y la zona punteada el campo de estabilidad del anfíbol de este skarn.

sin cuarzo, del tipo de



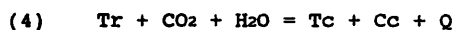
se producen a muy altas $f\text{S}_2$ y no limitan el campo de esta en condiciones geológicas habituales. Finalmente, la presencia de pirita y calcopirita en el skarn epidotítico limitan la $f\text{S}_2$ entre $10^{-7.85}$ y $10^{-3.8}$ bars a 400°C .

VII.5.2.4.- El skarn anfibolítico.

El skarn anfibolítico está caracterizado por la presencia dominante de anfíboles, con un amplio rango de composición dentro de la serie actinolita - tremolita, junto con epidota, cuarzo, magnetita y otros minerales de menor interés petrogenético. En él aparecen unas paragénesis accesorias con ilvaíta y biotita.

Diagrama T-XCO₂

El skarn anfibolítico queda limitado en el espacio XCO₂-T por reacciones muy sensibles a la temperatura, sobre todo a bajas XCO₂, donde las pendientes son elevadas (FIG.90). En esta figura la curva (3) representa el límite de estabilidad calculado para las composiciones medias de los minerales ($a_{\text{Tr}}=0.6$) de este skarn anfibolítico (437°C). El límite inferior de estabilidad está definido por la destrucción de tremolita en ausencia de calcita por la reacción:



que para una XCO₂ de 0.01 su temperatura es de unos 240°C . La presencia de la asociación actinolita - cuarzo - epidota en este skarn indica temperaturas máximas entre 434 y 474°C (Cap.VII.3.4). Todas las reacciones proyectadas en el diagrama T-XCO₂ implican un amplio rango de XCO₂ (la XCO₂ máxima es cercana a 0.14) y otra vez hay que basarse en su determinación en los datos de inclusiones fluidas.

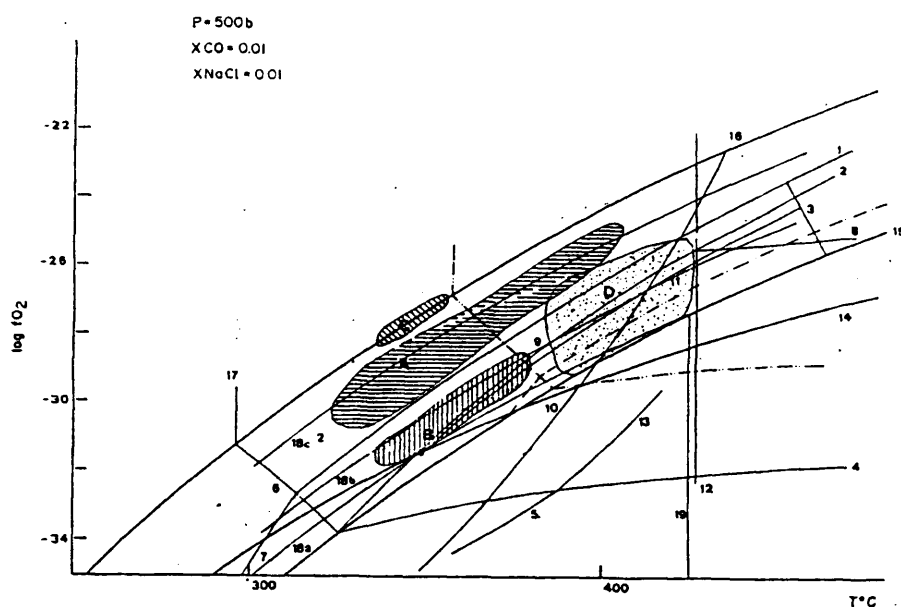
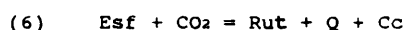


FIG.91.- Diagrama T-log f_{O_2} para los minerales del skarn intermedio, epidotítico y anfibolítico ($P=500$ bars, $X_{\text{NaCl}}=X_{\text{CO}_2}=0.01$). 1.- $\text{Ad}+\text{Q}+\text{Mt} = \text{Hd}+\text{O}_2$ 2.- $\text{Ad}+\text{Q} = \text{Hd}+\text{Wo}+\text{O}_2$ 3.- $\text{Hd}+\text{Mt}+\text{H}_2\text{O} = \text{Ilv}+\text{O}_2$ (de GUSTAFSON, 1974) 4.- $\text{Ad}+\text{CO}_2 = \text{Cc}+\text{Hd}+\text{Mt}+\text{O}_2$ 5.- $\text{Ep}+\text{CO}_2 = \text{Cc}+\text{Hd}+\text{Mt}+\text{An}+\text{H}_2\text{O}$ 6.- $\text{Ad}+\text{CO}_2 = \text{Mt}+\text{Q}+\text{Cc}+\text{O}_2$ 7.- $\text{Hd}+\text{CO}_2+\text{O}_2 = \text{Mt}+\text{Cc}+\text{Q}$ 8.- $\text{Hd}+\text{Cc}+\text{O}_2 = \text{Ad}+\text{Wo}+\text{CO}_2$ 9.- $\text{Ad}+\text{Q}+\text{CO}_2 = \text{Hd}+\text{Cc}+\text{O}_2$ 10.- $\text{Ep} = \text{An}+\text{Mt}+\text{Hd}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ 11.- $\text{Hd} = \text{Ilv}+\text{Ad}+\text{Q}$ (de GUSTAFSON, 1974) 12.- $\text{Cc}+\text{Q} = \text{Wo}+\text{CO}_2$ 13.- $\text{Ep}+\text{Q} = \text{Hd}+\text{An}+\text{Mt}+\text{H}_2$ 14.- Curva CCO_2 15.- Curva QFM 16.- Curva HM 17.- $\text{Ad}+\text{CO}_2 = \text{Hm}+\text{Cc}+\text{Q}$ 18.- $\text{Act}+\text{O}_2 = \text{Hd}+\text{Mt}+\text{Q}+\text{H}_2\text{O}$ (Calculada en base a los datos de UCHIDA, 1983) (a) $X_{\text{Act}}=X_{\text{Hd}}=1$ (b) $X_{\text{Act}}=0.5$, $X_{\text{Hd}}=0.7$ (c) $X_{\text{Act}}=0.1$, $X_{\text{Hd}}=0.5$ según el equilibrio Act-Hd definido por JOHNSON y NORTON (1984) y la FIG.93. 19.- $\text{Act}=\text{Hd}+\text{Q}+\text{Fay}+\text{H}_2\text{O}$. (---) representa el campo de estabilidad de los granates y piroxenos del skarn intermedio y (—) los del skarn de alta temperatura. (A) Campo de estabilidad del skarn anfibolítico (B) Campo de estabilidad del skarn ilvaítico (C) Campo de estabilidad del skarn oxidante. (D) Campo de estabilidad del skarn intermedio y epidotítico.

El campo de estabilidad de la esfena está limitado por la reacción (KERRICK, 1977, SOLER, 1977):



que indica que esta es estable en todo el skarn, hasta muy bajas temperaturas y altas XCO_2 . La influencia del contenido de Al en la esfena es desconocida.

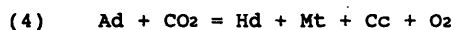
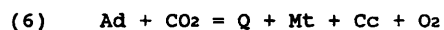
Diagrama T-fO₂.

La asociación que aparece en este skarn define un amplio rango de fO₂, entre los tampones HM y QFM, aunque este puede ser definido con más precisión a partir del estudio de la paragénesis metálica.

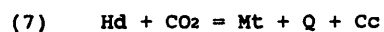
La desaparición del granate y piroxeno en el skarn anfibolítico

Las curvas de desestabilización del granate y del piroxeno a baja temperatura permiten evaluar si la ausencia de éstos en el skarn anfibolítico es debido a su inestabilidad térmica o a la sustitución metasomática.

La ruptura del granate a bajas temperaturas se produce por las reacciones:



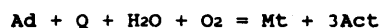
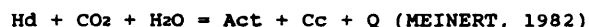
(FIG.89), esta última todavía dentro del campo de estabilidad de la hedembergita; ambas son muy dependientes del contenido en CO₂ del sistema. El límite de estabilidad del piroxeno lo define la reacción:



La topología es similar a la de la FIG.88 (EINAUDI et al.,

1981) y la andradita se desestabiliza a mayor temperatura que la hedembergita; la temperatura mínima de estabilidad de la asociación formada durante el skarn alta temperatura es 372°C. Los granates y clinopiroxenos pobres en Fe del skarn intermedio son, a diferencia de los anteriores, estables aún a menor temperatura (296 y 280°C, respectivamente), lo que explica la aparición de diopsido en venas tardías que cortan a las brechas polimícticas y de grossularia en el skarn oxidado.

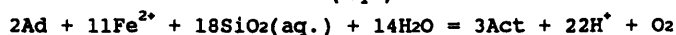
La actinolita (y también ilvaíta) puede formarse como subproducto de la transformación del granate y piroxeno mediante las reacciones:



que dependen de la composición de los minerales participantes; así, la primera varía entre 349°C para $a_{\text{Di}}=0.64$ y $a_{\text{Tr}}=0.42$ (diopsido con actividad máxima en el skarn de alta temperatura) y 185° (diopsido con actividad mínima y actinolita con actividad máxima).

Estas asociaciones que limitan a baja temperatura el campo de estabilidad del granate y piroxeno con paso a $\text{Cc} + \text{Q} + \text{Mt}$ o a $\text{Act} + \text{Cc} + \text{Q} \pm \text{Mt}$ (FIG.91) solo se encuentran en Almadenes ligadas a la alteración hidrotermal más tardía (alteración hidrotermal ligada a la etapa IV).

Las paragénesis que sustituyen al skarn de alta temperatura, sin calcita, sugieren que la formación del skarn anfibolítico a partir del de alta temperatura es por medio de reacciones iónicas del tipo de:

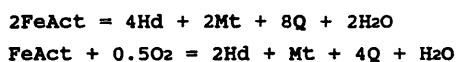


donde en condiciones de alta $a\text{Fe}^{2+}/a\text{H}^{+2}$ y $a\text{SiO}_2$ (aq.) se forma actinolita a partir de andradita y hedembergita.

El problema de la ferroactinolita.

La ferroactinolita es un mineral muy típico de los skarns, donde aparece frecuentemente en la etapa de baja temperatura; también es común en el metamorfismo regional de bajo grado en rocas máficas, en donde persiste hasta temperaturas similares a las de los skarns de alta temperatura (entre 400 y 600°C). El campo de estabilidad de los anfíboles en el espacio P-T-fO₂-composición del fluido es mal conocido; en general muestran un incremento del Ti, K y Al^{IV} con la temperatura, siendo inversa la tendencia del Si. La fO₂ parece también condicionar la composición de los anfíboles (e.g., BURT, 1977, Van der MARCKE, 1983). Todos estos datos parecen indicar que, al menos teóricamente, se pueden desarrollar modelos similares a los existentes con las cloritas (WALSHE, 1986).

Los datos existentes sobre la ferroactinolita indican que el término ferroso extremo se forma exclusivamente en condiciones muy reductoras y ricas en agua (ERNST, 1966, MUELLER, 1973, BURT, 1977, MEINERT, 1982) y que la ferroactinolita pura es estable como máximo ligeramente por encima del tampón QFM; el incremento de Mg o la bajada de $a\text{SiO}_2$ aumentan su campo de estabilidad, solapándolo entonces al del granate-piroxeno. ERNST (op.ct.) estudia las reacciones límite de la ferroactinolita:



a 3 kb. El primero define la temperatura máxima de aparición de la ferroactinolita y el segundo limita su aparición a altas fO₂; esta última puede ser extrapolada a otras condiciones mediante la ecuación:

A $\Delta G^{\circ}_f, pr. 1r$ ΔH°_f S°_f V ϕ $\phi E^{\circ}3$ $\phi E^{\circ}5$ Lim. sup. Lim. inf.
(cal/mol) (cal/mol) (cal/mol·K) (cm³)
Md (XC02=0.01)

SUPCMT -2358878 -2520828 183.5 282.8 197.83 58.95 -41.17 950* 553*

(version 1987)

UCHIDA (1983) -2501800 176.0 - 189.06 72.38 -36.13 >1500*

JOHNSON Y NORTON (1984) -2343329 164.15 - - >1400* 412*

Cálculos realizados sobre ctes.

UCHIDA (1983) -2343189

JOHNSON Y NORTON (1984) -2349328

T°C	logfO ₂ (3 kb)	f'H ₂ O (3 kb)	f'H ₂ O (0.5 kb)	logfO ₂ = 0.5 kb para exactitud=1			
				(1)	(2)	(3)	(4)
400	-29.81	597	204.15	-29.89	-28.56	-27.46	-26.6
450	-27.05	819	270.8	-28.41	-26.06	-25.40	-24.6
500	-25.03	1059	324.05	-26.46	-23.96	-23.67	-23.0

CUADRO XXXIII.- (A) Bases para el cálculo de la estabilidad de la ferroactinolita y límite superior de la ferroactinolita e inferior de la hedbergita a 3 kb. y partir de los datos termodinámicos de diversos autores. El límite superior de estabilidad de la actinolita es la reacción $Act = Hd+Q+Fay+H_2O$ y el inferior de la hedbergita es $Hd+H_2O+CO_2 = Act+Cc+Q$. (B) Cálculo de la curva de oxidación de la actinolita a 500 bars ($Act+O_2 = Hd+Q+Ht+H_2O$) en base a las distintas constantes termodinámicas de (A) y la ecuación de ERNST(1966). La $\log(fO_2)$ es de ERNST (op.ct.) y la $f(H_2O)_1$ y $f(H_2O)_2$ es la calculada por el programa FUGCO a 3 y 0.5 kb. (1) Calculado según la curva de ERNST (1966) (2) Calculado en base a los datos de UCHIDA (1983) (3) Calculado en base a los datos de JOHNSON Y NORTON (1984) modificados (4) Según MEINERT (1982) (para $XC02=0.1$).

$$\log(fO_2)_2 = \log(fO_2)_1 - 5\log X_{An}^{Fe} + 2\log X_{Fs}^{Fe} + 2\log(fH_2O)_2 - \\ - \log(fH_2O)_1 + 2\Delta V_r \Delta P / RT$$

donde el subíndice (1) representa las condiciones a 3 kb. y el (2) las nuevas condiciones. Esta ecuación ha sido utilizada asumiendo que la X_{Fe} del piroxeno es igual a la del anfíbol, quedando como

$$\log(fO_2)_2 = \log(fO_2)_1 - 3\log X_{An}^{Fe} + 2\log(fH_2O)_2 - \\ - \log(fH_2O)_1 + 2\Delta V_r \Delta P / RT$$

afirmación rebatida por JOHNSON y NORTON (1985), que asumen unas relaciones más complejas entre la ferroactinolita y la hedembergita.

Los intentos de establecer los parámetros termodinámicos de la ferroactinolita a partir de las curvas experimentales de ERNST (op.ct.) han sido diversos. SOLER (1977) extrapola las ecuaciones de este autor y establece una serie de ΔG_f° de la ferroactinolita a sus temperaturas y presiones de interés (entre 377 y 527° a 1-2 kb.). UCHIDA (1983) establece, a partir del estudio de los equilibrios con grunerita y otros silicatos un conjunto de parámetros termodinámicos (ΔH_f° , S° , V° , a, b y c) a 25°C y 1 bar, y entre los que no se incluye la ΔG_f° , que son posteriormente tabulados por HELGESON et al. (1978). A partir de unas ΔG_f° previamente calculadas, y las ecuaciones de MUELLER (op.ct.), Van der MARCKE (1983) hace un cuidadoso estudio topológico en el campo T-fO₂-X_{Fe} a 2 kb. Finalmente, JOHNSON y NORTON (1985) proponen otros parámetros termodinámicos que UCHIDA (op.ct.), incrementando un 0.1% la ΔG_f° , un 0.7% la ΔH_f° y disminuyendo un 7% la S° de HELGESON et al. (1978), pero manteniendo las constantes de capacidad calorífica, por lo que los datos parecen entonces consistentes con los de ERNST (op.ct.). Finalmente, y en la última versión del SUPCRT aparecen unos datos termodinámicos que han sido aparentemente calculados de una manera independiente a la de los autores previos; sin

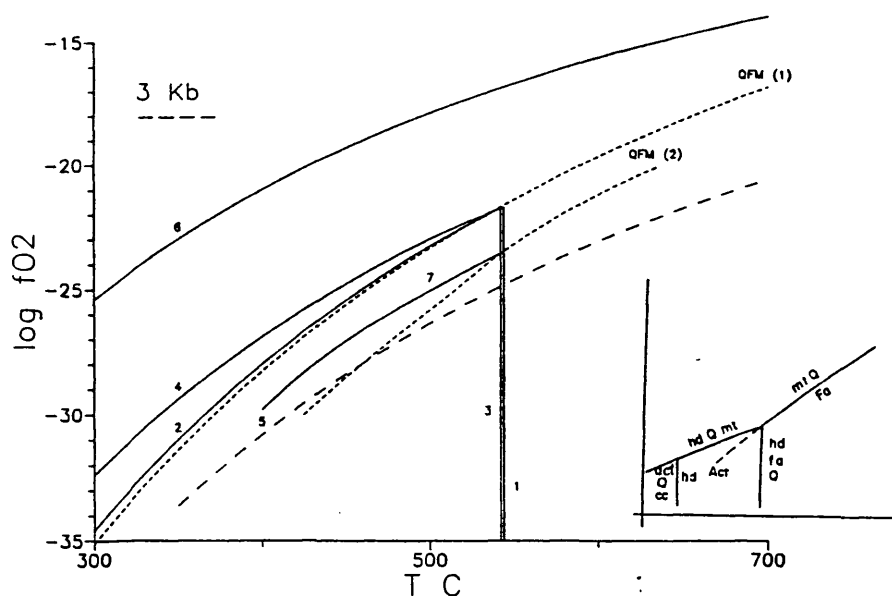


FIG.92.- Campos de estabilidad de la actinolita en el espacio fO_2 -T a 3 kb. (1) $Act = Hd+Fay+Q+H_2O$ (2) $Act+O_2 = Hd+Q+Mt+H_2O$ Calculadas según la ΔG_f° obtenida de los datos experimentales de ERNST (1966) y las constantes termodinámicas de UCHIDA (1983). (3) y (4) Idem calculadas con la ΔG_f° obtenida de los datos experimentales de ERNST (1966), la S° de JOHNSON y NORTON y las constantes a, b y c de UCHIDA (op.ct.). (5) $Act+O_2 = Hd+Q+Mt+H_2O$ calculada en base a los datos termodinámicos de JOHNSON y NORTON (op.ct.) (6) Idem según la base de datos de SUPCRT (1986) (7) Idem, curva de ERNST (op.ct.). QFM (1) es el tampón QFM calculado según SUPCRT y QFM (2) es el de ERNST (op.ct.). En la figura inferior se muestra la topología parcial del sistema Ca-Fe-Si-O-H. En este sistema la magnetita y cuarzo pueden coexistir con actinolita a bajas fO_2 , ya que el tampón QFM se degenera en el campo de aparición de este mineral.

embargo, estos datos tampoco parecen ser exactos (PEABODY, com.pers.).

Para estudiar, al menos semicuantitativamente, la estabilidad de la ferroactinolita hay que tener en cuenta diversos factores:

- La asociación Hd-Fay-Q no ha sido citada en ningun skarn, pero sí en rocas alcalinas ácidas que han cristalizado en condiciones de PH_2O muy inferior a la presión litostática, lo que parece indicar que el equilibrio ferroactinolita = hedembergita + fayalita + cuarzo se da a temperaturas no superiores a los 700-750°C. BARTHOLOME y DIMANCHE (1967) interpretan la ausencia de fayalita en los skarns suponiendo que la $f\text{O}_2$ es siempre superior a la del tampón QFM, pero trabajos posteriores (e.g., ZHARIKOV, 1970, SOLER, 1977) han puesto de manifiesto que existen skarns muy reductores. Estos datos parecen indicar que la ausencia de la asociación Hd-Fay-Q en los skarns es debida a que nunca hay exceso de Fe y Si en los estadios de alta temperatura en los skarns.
- Los cálculos termodinámicos de ERNST (op.ct.) y MUELLER (op.ct.) indican que la oxidación de la ferroactinolita a hedembergita, cuarzo y magnetita transcurre por debajo del tampón QFM. Esto parece indicar que en condiciones de alta μCa el cuarzo y magnetita pueden coexistir con hedembergita o ferroactinolita por debajo del tampón sin que se forme fayalita (FIG.91).

Para contrastar los datos termodinámicos previos con las observaciones de tipo geológico se han proyectado en la FIG.92, a 3 kb., las curvas de estabilidad de la ferroactinolita calculadas en base a los datos de termodinámicos de los diversos autores. Tal como se ha expuesto previamente, respecto a la $f\text{O}_2$, está limitada por la reacción:



ya citada previamente y que se localiza por encima del tampón

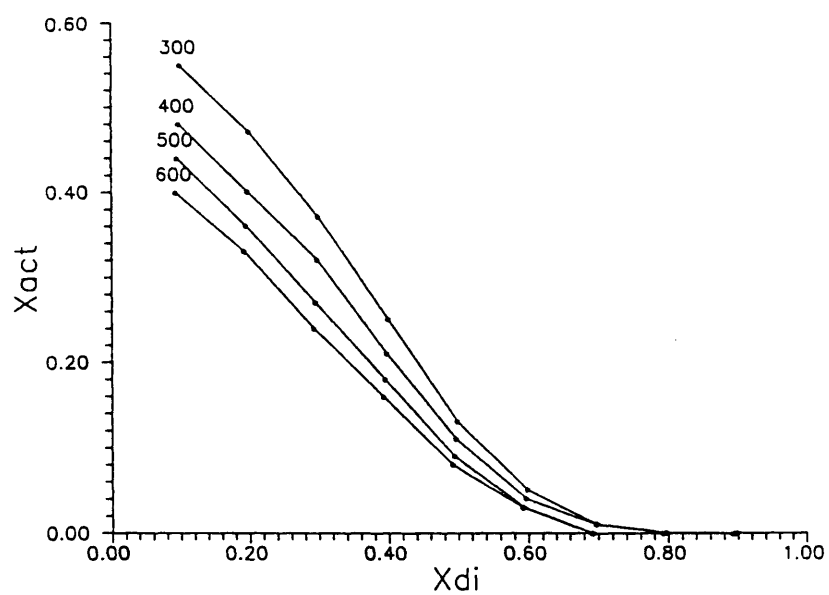


FIG. 93. - Variación de la actividad de la actinolita en relación con la del piroxeno a 500 bars de presión y entre 300 y 600°C. Basado en las ecuaciones de JOHNSON y NORTON (1984) y la constante de equilibrio calculada a partir de los datos de UCHIDA (1983).

QFM a temperaturas bajas o moderadas, según los autores. El límite de estabilidad respecto a la temperatura lo define la reacción:

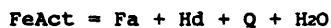


que se encuentra por debajo del tampón QFM y que es independiente de la $f\text{O}_2$. Esta topología implica que dentro del sistema Ca-Fe-Si-O-H el tampón QFM es metaestable por debajo de la curva de aparición de ferroactinolita. En presencia de cuarzo y calcita la estabilidad de la ferroactinolita a baja temperatura queda limitada por la reacción:



que representa además el límite inferior de estabilidad de la hedembergita y ha sido estudiada por MEINERT (1982).

Ya que los valores termodinámicos obtenidos por UCHIDA (op.ct.) no incluyen la ΔG_f° de la ferroactinolita, valor necesario para el cálculo de la ΔG_r° y posterior definición de la constante de equilibrio, ésta se ha calculado a partir de la ecuación:



de la que se conoce su posición en el espacio T- $f\text{O}_2$ a 3 kb así como las constantes termodinámicas de los otros minerales que intervienen en la ecuación (HELGESON et al., 1978). En las condiciones de equilibrio se ha de cumplir que:

$$0 = \Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ, i, p, t$$

y asumiendo la actividad de los minerales y del agua unidad

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K$$

Así, en las condiciones de equilibrio definidas por ERNST (3

kb y 543°C) tenemos que

$$-2 \ln f_{H_2O} \times 1.987 \times (543 + 273.15) = 4 \Delta G_{H_2O}^{\circ} + 5 \Delta G_{FeO}^{\circ} + 3 \Delta G_{Fe}^{\circ} - \\ - 2 \Delta G_{Fe_2O_3}^{\circ} + \Delta G_{H_2O}^{\circ}$$

Calculada la ΔG° de la ferroactinolita en las condiciones definidas es posible extrapolarla a las condiciones standart mediante las ecuaciones de HELGESON et al. (1978) posteriormente algo modificadas por el programa SUPCRT:

$$\Delta G_{pr, tr}^{\circ} = \Delta G_{p, t}^{\circ} - (-S^{\circ}(T - Tr) + a(T - Tr) + 0.5b(T^2 - Tr^2) - \\ - c(1/T - 1/Tr) - T(a \ln(T/Tr) + \\ + b(T - Tr) - 0.5c(1/T^2 - 1/Tr^2) + \\ + 0.023901488V(P - Pr))$$

donde T y P son la temperatura y presión de equilibrio y Tr y Pr son las standart (25°C y 1 bar). a, b y c son las constantes de capacidad calorífica del mineral, V es el volumen molar y S° es la entropía de tercera ley. Calculadas las constantes termodinámicas en condiciones standart (CUADRO XXXIII) es posible recalcular las curvas de formación de la ferroactinolita a diferentes presiones y temperaturas. De la misma manera hemos recalculado la ΔG° a partir de los datos de JOHNSON y NORTON (1985).

En la FIG.92 se observa como la curva $FeAct = Hd + Q + Fay + H_2O$ calculada a partir de las $\Delta G_{pr, tr}^{\circ}$ obtenidas es parcialmente coincidente con la determinada experimentalmente por ERNST (1966). Sin embargo, existe una gran discrepancia entre todos los cálculos realizados sobre las curvas de destrucción de la ferroactinolita a altas fO_2 . El trazado de la curva con las constantes originales de JOHNSON y NORTON (5) es alrededor de 2 u. de $\log fO_2$ por debajo de la de ERNST, mientras que las calculadas por nosotros (2, sobre los datos de UCHIDA, op.ct., y 4, sobre los de JOHNSON y NORTON, op.ct.) se sitúan al menos 3 u. de $\log fO_2$ por encima. La curva calculada sobre los datos de

UCHIDA (op.ct., 2) es sensiblemente paralela a la de ERNST (1966), por lo que se supone más correcta que la calculada a partir de los datos de JOHNSON y NORTON (1984, curva 4). La discrepancia de valores entre la topología obtenida a partir de SUPCRT y la propuesta por ERNST (op.ct.) y MUELLER (1973) parece residir en parte en el trazado de la curva tampón QFM, que en el caso de SUPCRT aparece en condiciones algo más oxidantes (1 a 2 u. de fO_2) que las determinadas por ERNST (op.ct.). Los distintos valores de esta curva condicionan notablemente todas las curvas límite de la ferroactinolita, ya que es subparalela a la curva $FeAct=Hd+Q+Mt$ y pequeños errores desplazan considerablemente el equilibrio $FeAct=Hd+Q+Fay$. Finalmente, la curva calculada con los datos de SUPCRT (1986) es claramente errónea, pues se proyecta por encima del tampón HM.

A falta de otros datos, y asumiendo el trazado de la curva QFM de SUPCRT, el límite térmico máximo de la actinolita es de alrededor de 540-545°. Los valores calculados sobre los datos de UCHIDA (op.ct.) deben ser cercanos a los reales, ya que la comparación entre las ecuaciones:



y



a 500 bars y XCO_2 de 0.01 muestra que a relaciones Fe/Mg intermedias ($aAct=aTr=aDi=aHd=0.5$) donde ambas ecuaciones se superpondrían, la discrepancia de temperaturas (355 en el caso del término Mg y 359°C en el término Fe) es muy pequeña.

La extrapolación de los datos calculados muestra que en las condiciones definidas para el skarn de alta temperatura de Almadenes la ferroactinolita es una fase teóricamente estable y por lo tanto, tal como se ha citado previamente, su ausencia está motivada por la composición de la fase fluida que inhibe su formación a costa de la de la hedembergita.

En la FIG.91 se han situado las curvas de estabilidad de la ferroactinolita (18 y 19) a 500 bar obtenidas a partir de los datos de UCHIDA (1983) a 0.5 kb mediante la ecuación y constantes del CUADRO XXXIII. Esta curva se encuentra entre 1 y 1.5 u. de fO_2 por encima de la extrapolada de la ecuación de ERNST (op.ct.) para $a_{Act} = a_{Hd} = 1$ y es bastante similar a la calculada por MEINERT (1982) en condiciones de $X_{CO_2}=0.1$. Asumiendo los datos obtenidos a partir de UCHIDA (1983), el límite térmico de la ferroactinolita a 500 bars es de unos $425^{\circ}C$, valor algo superior al límite máximo del skarn anfibólico, pero inferior al estimado por MEINERT (1982) y del calculado a partir de los datos de JOHNSON y NORTON (1984) (480 y 497° , respectivamente). Tal como se observa en la FIG.91, a 500 bars la ferroactinolita solo es estable en condiciones muy reductoras y aunque puede coexistir con andradita y hedembergita en un amplio rango de fO_2 y T , puede aparecer a menores temperaturas que estos dos minerales. Pequeñas cantidades de Mg, Al u otros elementos en la red incrementan sensiblemente su estabilidad hacia condiciones más oxidantes, y sobre todo, a mayores temperaturas (FIG.91), ya que la actividad depende mucho de la fracción molar de Fe según la ecuación:

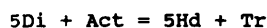
$$a_{Act} = (X_{Fe})^5 (X_{Ca})^2 (X_{Si})^3$$

Así, la ferroactinolita pura sólo es estable en condiciones muy reductoras, como las del skarn ilvaítico y suficientes como para estabilizar la ilvaíta junto con la ferroactinolita en ausencia de grafito para $X_{CO_2}=0.01$. El skarn actinolítico, donde dominan los términos intermedios de la serie ferroactinolita - tremolita, se forma en condiciones algo más oxidantes. Sin embargo, la presencia de actinolitas ricas en Fe en el skarn actinolítico o asociadas a hematites en el oxidado no es acorde con las curvas y campos de estabilidad de las paragénesis proyectados en la FIG.92. Esto puede ser debido, bien a errores en los datos de partida de los cálculos, bien a la estimación

errónea de las relaciones hedembergita - actinolita o bien a la influencia de variables no cuantificadas en la estabilidad de los términos de la serie ferroactinolita - tremolita, como son la presencia de cantidades apreciables de Mn o Al en la red. Es posible que la presencia de pequeñas cantidades de ambos desplacen las curvas de equilibrio a condiciones mucho más oxidantes, de una manera similar a la que ocurre con los piroxenos (BURTON et al., 1982).

La existencia de inconsistencias internas en el modelo y la discrepancia en las constantes termodinámicas y datos experimentales, así como las complejas relaciones hedembergita - actinolita - ilvaíta hacen necesarios mayores estudios sobre este sistema Ca-Fe-Si-O-H.

JOHNSON y NORTON (1985) han estudiado la relación clinopiroxeno - clinoclasa cálcica llegando a la conclusión que lo más habitual es que sus relaciones sean de sustitución, con una reacción metasomática en la que la composición de ambos está en equilibrio mediante la reacción de intercambio:



donde

$$X_{\text{Act}}^{\text{anf}} = 1/(10^c + 1)$$

y

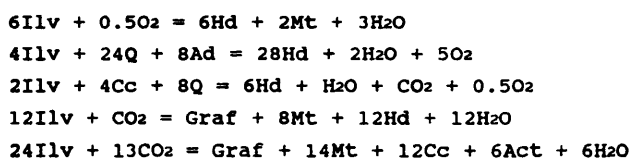
$$c = 0.2 \log K + (X_{\text{Di}}^{\text{px}}/X_{\text{Hd}}^{\text{px}})$$

que es muy dependiente de la composición del fluido (FIG.93) y poco de la temperatura y presión ($\log K$ varía 0.001 entre 0.5 y 3 kb.). Las curvas calculadas en la FIG.93 muestran que un diopsido de actividad 0.32 (media del skarn de alta temperatura) es sustituido por una ferroactinolita de actividad entre 0.28 y 0.34 entre 350 y 400°C, datos acordes con la composición de los anfíboles del skarn. Este equilibrio, al igual que el de la

epidota con el granate coincide con los observados en los sistemas geotérmicos actuales (e.g., BIRD y HELGESON, 1981, BIRD et al., 1984).

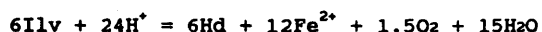
El skarn ilvaítico y la formación de ilvaíta.

La presencia de una X_r superior a 0.4 en el piroxeno y en el anfíbol complica las relaciones entre ambos minerales por la aparición del campo de estabilidad de la ilvaíta (MEINERT, 1982). La ilvaíta se forma en condiciones reductoras, cerca del tampón QFM, pero en condiciones algo más oxidantes que la actinolita pura (BURT, 1977, BARTON y BERGER, 1984). En ausencia de calcita es un mineral característico de X_{CO_2} extremadamente bajas. Su campo de estabilidad está acotado por diversas reacciones:

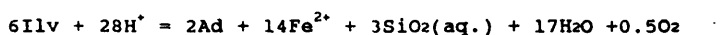


siendo 470°C el límite térmico superior de estabilidad (GUSTAFSON, 1974, BARTON y BERGER, op.ct.). Actualmente no existen datos termodinámicos sobre la ilvaíta pues el único trabajo experimental (GUSTAFSON, op.ct.) se ha restringido al estudio a 2 kb. de las dos primeras reacciones.

La ilvaíta aparece en Almadenes sustituyendo a los minerales más ricos en Fe del skarn granatítico, andradita y en menor grado hedenbergita. La sustitución de la hedenbergita se produce probablemente por la reacción iónica:



y la de la andradita por:



esto es, un aporte de Fe^{2+} y SiO_2 y una ligera oxidación del skarn de alta temperatura pueden formar el skarn ilvaítico.

En la FIG.91 se observa que la reacción (3) marca el límite superior de estabilidad térmica y de $f\text{O}_2$ de este mineral; asimismo, su asociación con actinolita, magnetita y cuarzo indica que el skarn ilvaítico de Almadenes se forma en condiciones de $f\text{O}_2$ algo superiores al tampón QFM, en un intervalo de $f\text{O}_2$ aproximadamente entre $10^{-30.5}$ y $10^{-31.4}$ bars. Por lo tanto, y en contraposición con los otros skarns anfibolíticos de Almadenes, el skarn ilvaítico corresponde a unas condiciones de formación solo ligeramente más oxidantes que las del skarn de alta temperatura, por lo que probablemente se forma únicamente en pequeños dominios reductores y relictos dentro de una evolución general con progresiva oxidación.

El skarn oxidado

Lo más característico de este skarn es la presencia generalizada de epidota muy rica en Fe (ps_{29-31}) y de hematites, lo que le confiere un ambiente de formación mucho menos reductor que los otros skarns anfibolíticos. Este carácter más oxidante se manifiesta en la presencia local de grossularia ligada a la epidota. La presencia de complejos intercrecimientos hematites-magnetita junto con actinolita de actividad intermedia indican que este skarn se formó en condiciones de $f\text{O}_2$ muy cercanas al tampón Magnetita - Hematites (FIG.91).

En resumen, y respecto al skarn anfibolítico, podemos establecer que el límite superior de estabilidad para este skarn es de unos 460°C de temperatura; la $f\text{O}_2$ de formación de este skarn varía entre $10^{-27.4}$ y $10^{-31.4}$ bars a 350°C . Ambos datos son concordantes con los obtenidos a partir de las inclusiones fluidas, estabilidad de la epidota y la asociación epidota -

actinolita - cuarzo. El skarn ilvaítico corresponde a los tipos más reductores ($\log fO_2$ aprox. entre -31.4 y -30.5 a 350°C) y el oxidado se forma cerca del equilibrio magnetita - hematites, a $\log fO_2$ cercanos a -27.3. Estos rangos de fO_2 están mejor acotados a partir del estudio de las asociaciones metálicas.

A pesar del alto contenido en Fe del skarn, la siderita no es estable a estas temperatura debido probablemente a la baja fCO_2 del skarn, ya que según los datos de MEINERT (1982), esta solo puede aparecer por encima de los 300°C en condiciones de XCO_2 superiores a 0.05.

Diagrama fS_2 - fO_2 .

El skarn anfibolítico, al contrario que el intermedio, presenta abundantes metálicos que permiten definir con precisión las condiciones de formación en el espacio fS_2 - fO_2 . Así, la asociación metálica característica (Sph + Cpy + Cs + Mt (+ Py)) en este skarn define claramente la fS_2 del mismo.

La esfalerita en equilibrio con pirita define un estrecho rango de fS_2 (CUADRO XXXIb); sin embargo, los valores obtenidos a partir de esfaleritas con inclusiones de calcopirita pueden ser algo inferiores a las reales, pues los procesos de sustitución hacen disminuir el contenido de Fe de la esfalerita (SUGAKI et al., 1987, BARTON y BETHKE, 1987).

La presencia de casiterita y calcopirita define la fS_2 máxima y la fO_2 mínima a partir del equilibrio:



estudiado por PATTERSON et al. (1981), que permite establecer que la estannina es la fase estannífera dominante en el campo de la pirita, mientras que la casiterita es siempre la fase estable en el campo de la magnetita y hematites (FIG.94). Estos datos son concordantes con los de MOH (1975), que demuestra que la

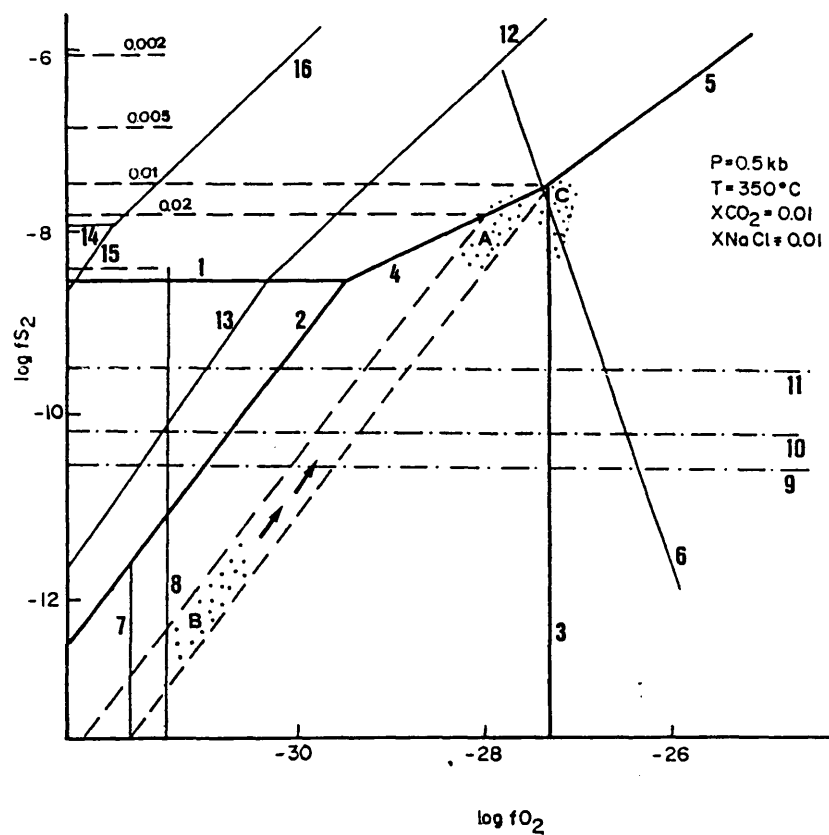
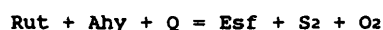


FIG. 94.- Diagrama log fO_2 -log fS_2 para el skarn anfibolítico. $T=350^\circ\text{C}$, $P=500 \text{ b}$, $X_{CO_2} = X_{NaCl}=0.01$. 1.- $Py = Po+S_2$ 2.- $Po+O_2 = Mt+S_2$ 3.- $Mt+O_2 = Hm$ 4.- $Mt+S_2 = Py+O_2$ 5.- $Hm+S_2 = Py+O_2$ 6.- $Es+S_2+O_2 = Rut+Ah+Q$. 7.- QFM 8.- CCO_2 Límites de estabilidad de sulfuros de Bi-Cu-Pb 9.- Wytichenita 10.- Bismutina = $Bi(liq.)+S_2$ 11.- Cosalita. Curvas de estabilidad de minerales de Sn (PATTERSON et al., 1981) 12.- $Cs+Cpy+S_2 = St+Py+O_2$ 13.- $Cs+Cpy+S_2 = St+Po+O_2$ 14.- $Sn_2S_3+S_2 = SnS_2$ 15.- $Sn_2S_3+O_2 = Cs+S_2$ 16.- $SnS_2+O_2 = Cs+S_2$. Las líneas discontinuas representan las isoplethas de la MFeS en la esfalerita en equilibrio con pirita o magnetita. Campos de estabilidad de (A) skarn anfibolítico (B) skarn ilvaítico (las flechas representan la evolución tardía) (C) skarn oxidado

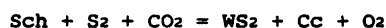
estannina nunca es estable con la magnetita.

Junto con los equilibrios de los minerales de Sn, esfalerita y minerales de Fe se han proyectado en la FIG.94 los campos de estabilidad de las sulfosales principales. El cálculo de la estabilidad de la wyttichenita y cosalita, así como el de la bismutina, se ha realizado a partir de las ecuaciones de CRAIG y BARTON (1973) que definen las ΔG° de las reacciones de formación de las sulfosales en relación con la temperatura. La resolución de estas ecuaciones es idéntica a la de las de estabilidad de la esfalerita, en las que la presión no tiene casi influencia (BARTON y SKINNER, 1979). Los rangos de fS_2 de estabilidad de estas sulfosales son coherentes con los calculados a partir de otros minerales.

La esfena también tiene su campo de estabilidad limitado por la fS_2 y fO_2 mediante la reacción (EASTOE, 1981):



La scheelita es un mineral estable en las condiciones del skarn anfibolítico y clorititas II, ya que su precipitación depende poco de la fS_2 y fO_2 , aunque teóricamente se puede formar WS_2 en condiciones extremas ya que la reacción (KWAK, 1986):



se produce, a 300-350°C y bajas presiones a fO_2 muy inferiores y fS_2 muy superiores a las halladas en el skarn. Esta depende mucho de la composición del fluido, que en base a sus relaciones $aMn^{2+}:aFe^{2+}:aCa^{2+}$ define las estabildades de la hubnerita, wolframita y scheelita respectivamente. La proporción de Mo en la scheelita como molécula de powellita (HSU y GALLI, 1973) depende, sin embargo, directamente de la fO_2 e inversamente de la fS_2 . Así, la presencia de una scheelita pobre en Mo y ligada

a molibdenita como accesorio es concordante con las condiciones fS_2 - fO_2 de Almadenes, ya que las en estas condiciones se inhibe la formación de molibdoscheelita, típica de ambientes muy desulfurados y oxidantes.

Finalmente, la presencia de otros minerales muy accesorios tales como pirrotina, estannina o bornita en el skarn anfibolítico indica la existencia local de condiciones de fS_2 - fO_2 algo distintas de las generales, las cuales no han sido evaluadas.

Las inclusiones de bismuto nativo en calcopirita o bismutina del skarn anfibolítico solo puede ser explicado por un reequilibrio tardío de la bismutina, uno de los sulfuros menos refractarios (SCOTT, 1983) ya que el bismuto funde a 271.5°C (BARTON y SKINNER, 1979), temperatura inferior a la calculada para esta etapa. La misma explicación ha de darse a la presencia de jalpaita, mineral que solo es estable por debajo de los 117°C (SKINNER, 1966) y que posiblemente sea resultado de la retrogradación de sulfosales de alta temperatura (McInstryta?), tal como demuestra su dispersión composicional (FIG.48).

Finalmente, el rango de estabilidad del skarn anfibolítico a 350°C queda limitado, junto con los equilibrios descritos, por la frecuente presencia de texturas de reacción magnetita - pirita y la ausencia de bornita + pirita. Esta asociación metálica define una fO_2 entre $10^{-28.5}$ y $10^{-27.7}$ bars y una fS_2 entre 10^{-8} y $10^{-7.45}$ bars, que corresponden a unas condiciones algo oxidantes y cercanas al tampón Py-Mt-Hm. Este rango de fO_2 es mucho más preciso que el obtenido a partir del estudio de los silicatos.

Este skarn anfibolítico se ha formado a unas fO_2 y fS_2 superiores a las de otros otros skarns con actinolita, caracterizados por la presencia de pirrotina y scheelita (Salau, SOLER, 1977, Lindsley, KWAK, 1983).

El skarn ilvaítico

Las reacciones de destrucción, la composición y las relaciones paragenéticas de la ilvaíta en los skarns descritos en la bibliografía, parecen indicar que la ilvaíta es característica de un amplio rango de fS_2 . Sin embargo, y en el caso de Almadenes, la ausencia de pirita en este skarn indica que se ha formado probablemente a fS_2 inferiores a las del resto del skarn anfibolítico. Este rango de fS_2 puede ser calculado a partir de la composición de la esfalerita en equilibrio con magnetita de una manera similar a la establecida en el skarn de alta temperatura (CUADRO XXXIIb, FIG.94). Para el rango de fO_2 definido previamente, el skarn ilvaítico presenta un intervalo de fS_2 entre $10^{-12.9}$ y 10^{-11} bars. Curiosamente, la composición de la esfalerita en el skarn ilvaítico y skarn anfibolítico común es casi la misma, lo que parece indicar que la aFeS estaba tamponada durante la formación de ambos skarns.

Este skarn evoluciona posteriormente hacia fS_2 cercanas al skarn anfibolítico típico, con transformación de la ilvaíta a actinolita y precipitación de la asociación wyttichenita - calcopirita - pirita.

El skarn oxidado

Las texturas de sustitución Hm-Mt que se observan en este skarn indican una fO_2 controlada por el tampón HM:



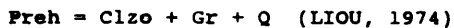
La presencia de pirita indica además que este skarn se formó en un ambiente ligeramente más oxidante que la del skarn anfibolítico (FIG.94), aunque en condiciones similares de fS_2 ($10^{-8.5}$ a $10^{-7.4}$ bars).

Las venas con prehnita - clinopiroxeno

Aunque volumétricamente son poco importantes, estas venas

permiten definir las condiciones mínimas de formación del skarn anfibolítico y de las brechas polimícticas, a los que cortan (Cap.III.5).

La prehnita es un mineral muy característico de XCO_2 muy bajas (en equilibrio con esfena, menor de 0.01; Van der MARCKE, 1983). Sus límites de estabilidad en un espacio T- XCO_2 están definidos por los equilibrios:



La primera reacción tiene lugar a $370 \pm 25^\circ\text{C}$ (LIOU, 1974) y a 384°C a 500 bars si se tienen en cuenta las actividades medias de los minerales de Almadenes. El contenido en Fe, aunque bajo, indica una cierta influencia de la fO_2 , por ahora desconocida. Los datos obtenidos sobre su estabilidad en sistemas geotérmicos actuales son concordantes con estos datos termodinámicos ($250-350^\circ\text{C}$, BIRD et al., 1984). El límite inferior de estabilidad de la prehnita lo marca su sustitución por laumontita a temperaturas ya muy bajas (cerca de 200°C).

La estabilidad de esta asociación define unas condiciones mínimas entre los 384°C y los 280°C para la formación de las brechas polimícticas, lo que concuerda con su situación intermedia entre el skarn anfibolítico y las clorititas II.

VII.5.2.5.- Las clorititas II y el skarn de epidota + clorita

Ambos tipos litológicos son los que se forman más tardíamente en el skarn de Almadenes; junto con la clorita y la epidota, en ambos aparece cuarzo y abundantes minerales metálicos.

Diagrama fO_2 -T. Estabilidad de cloritas y epidotas.

La clorita, al igual que la epidota que ya ha sido estudiada previamente, puede formarse en un amplio rango de temperatura y estado de oxidación. El campo de estabilidad de las cloritas

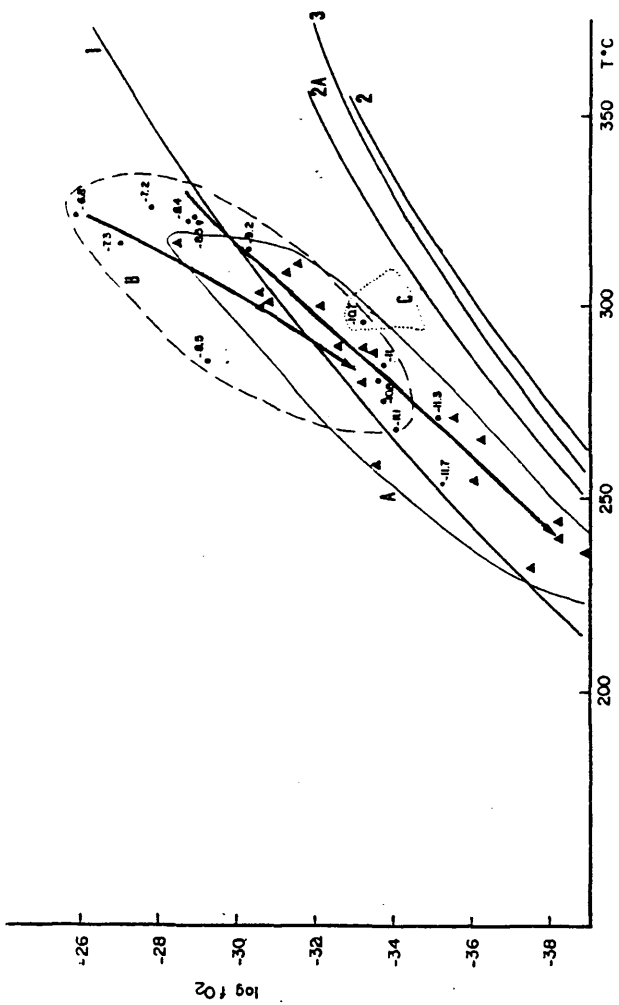


FIG. 95.- Diagrama T-log f_{O_2} para las clorititas II y skarn de epidota-clorita, a presiones de fluido de la curva L-V y $X_{CO_2}=X_{NaCl}=0.01$. 1.- curva HM 2.- Curva CO_2 ($X_{CO_2}=0.01$) 2A.-Curva CO_2 ($X_{CO_2}=0.05$) 3.- Tampón QFM. Los triángulos representan las f_{O_2} y T medidas en las cloritas de las clorititas y II y los círculos las f_{O_2} y T medidas en las cloritas del skarn de epidota-clorita (WALSHE, 1986); definen dos tendencias que convergen a baja temperatura. Campos corregidos de estabilidad de (A) clorititas II (B) skarn de epidota-clorita (C) clorititas I. Los números encima de los puntos representan los log f_{S_2} calculados para las cloritas en equilibrio con pirita.

férricas está muy determinado por la fO_2 (CHERNOWSKY, 1974, 1975, JAMES et al., 1976) y aunque existen datos experimentales a altas temperaturas y presiones, sus propiedades termodinámicas están pobremente definidas. Sin embargo, un rasgo importante en el caso de las cloritas férricas es que pueden llegar a sustituir a los óxidos de hierro de una manera similar a la del granate y piroxeno en los skarns, sobre todo por debajo de los $300^\circ C$ (BARTON et al., 1977, GIGGENBACH, 1980).

La asociación almandino - clorita observada en Almadenes en ciertas clorititas y el granito silicificado está limitada a altas fO_2 por la reacción (JAMES et al., op.ct.):



en ausencia de magnetita. La ausencia de datos termodinámicos precisos de la dafnita ha impedido cuantificar de una manera precisa dicho equilibrio.

Los trabajos desarrollados por WALSHE y SOLOMON (1981) y WALSHE (1986) y empleados previamente para el capítulo de geotermometría, permiten calcular la fO_2 de cloritas con Fe^{3+} en equilibrio con cuarzo, magnetita o hematites (Cap.VII.3.2.3) mediante la reacción:



En la FIG.95 se han proyectado las temperaturas y $\log fO_2$ calculadas en las cloritas. Aunque las fO_2 son superiores en una o dos unidades a las esperadas (ver WALSHE, op.ct.) a partir del equilibrio con minerales metálicos, se observa que a mayor temperatura ($\approx 350^\circ C$), las cloritas del skarn de epidota + clorita, en equilibrio con piritita, se han formado en condiciones ligeramente más oxidantes que las de las clorititas II (en equilibrio con magnetita); ambos grupos convergen a bajas temperaturas ($< 300^\circ C$ aprox.).

A la temperatura asumida para los cálculos termodinámicos de 300°C el rango de estabilidad de las clorititas II en el espacio fO_2 -T está definido por un intervalo de fO_2 entre $10^{-33.4}$ y $10^{-29.6}$ bars; una corrección a la baja mínima de una unidad de fO_2 sitúa estas clorititas entre $10^{-34.4}$ y $10^{-30.6}$ bars de fO_2 , fugacidades comprendidas entre las del tampón QFM y HM y coherentes, por lo tanto, con la presencia de cuarzo y magnetita en estas clorititas.

En las clorititas II mas cercanas al granito se ha observado muy esporádicamente la presencia de grafito intersticial, lo que implica unas condiciones más reductoras que las de las otras clorititas. Sin embargo, son clorititas muy pobres en Fe^{3+} y la fO_2 no ha podido ser estimada; esta solo se puede calcular a partir de la estabilidad de los minerales metálicos.

El skarn de epidota + clorita parece haberse formado, a 300°C, en condiciones iguales a algo más oxidantes que las clorititas II, con un intervalo de fO_2 entre 10^{-33} y $10^{-27.2}$ bars y que corregido una unidad a la baja se sitúa entre los tampones QFM y algo por encima del HM (FIG.95).

En este rango de fO_2 y XCO_2 la siderita tampoco es estable, ya que, por ejemplo, a $XCO_2=0.05$ y $\log fO_2=-33$, su temperatura máxima de estabilidad es 310°C.

Diagrama fO_2 - fS_2 . Las clorititas y minerales metálicos.

De una manera similar a la fO_2 , la fS_2 está definida por el equilibrio clorita-pirita-cuarzo y puede ser calculada mediante la ecuación (WALSHE, 1986):



En la FIG.96 se han proyectado los $\log fS_2$ a los que es estable la clorita. Se observa que a medida que bajan la

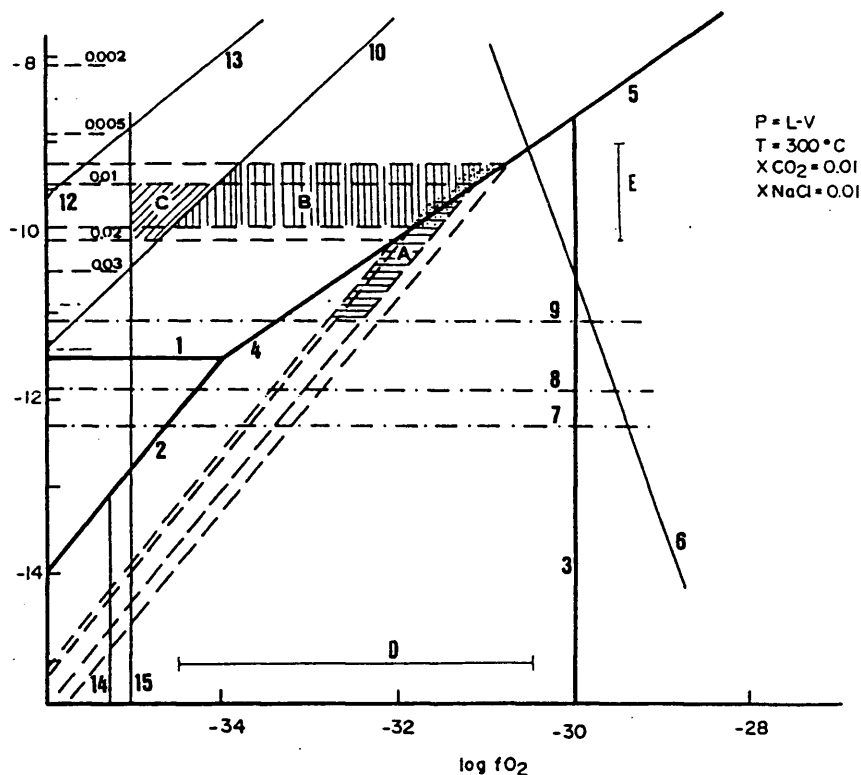


FIG.96.- Diagrama log fO_2 -log fS_2 a 300°C y presiones L-V con $XCO_2=XNaCl=0.01$, condiciones medias durante la formación de las cloritas II y skarn de epidota+clorita. 1.- $Py = Po+S_2$ 2.- $Po+O_2 = Mt+S_2$ 3.- $Mt+O_2 = Hm$ 4.- $Mt+S_2 = Py+O_2$ 5.- $Hm+S_2 = Py+2$ 6.- $Es+S_2+O_2 = Rut+Ah+Q$. Límites de estabilidad de sulfuros de Bi-Cu-Pb 7.- Wytichenita 8.- Bismutina = Bi (liq.)+ S_2 9.- Cosalita. Curvas de estabilidad de minerales de Sn (PATTERSON et al., 1981) 10.- $Cs+Cpy+S_2 = St+Py+O_2$ 11.- $Sn_2S_3+S_2 = SnS_2$ 12.- $Sn_2S_3+O_2 = Cs+S_2$ 13.- $SnS_2+O_2 = Cs+S_2$ 14.- Tampón QFM 15.- Curva CCO_2 para $XCO_2 = 0.01$. Las líneas discontinuas representan las isopletras de la MFeS en la esfalerita en equilibrio con pirita o magnetita. Campos de estabilidad de (A) cloritas II (B) skarn epidota+clorita (C) cloritas I. (D) y (E) son los rangos de fO_2 y fS_2 calculados a partir de la composición de cloritas en equilibrio con cuarzo y pirita o magnetita. Las áreas punteadas representan las condiciones mas probables.

temperatura y la fO_2 también lo hace la fS_2 de una manera constante.

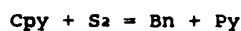
En las clorititas II la fugacidad de azufre también está definida por la asociación metálica (Mt + Cs + Sph + Cpy) aunque en las zonas más cercanas a la falla y en las clorititas I sobre los granitos pasa a ser (Py + St + Sph + Cpy + (Graf)), y en el skarn de epidota+clorita es (Py + Cs + Sph + Cpy). Finalmente, existe una asociación muy accesoria con Py + Bn + Cpy. Cada una de estas asociaciones tiene un campo muy distinto de estabilidad.

La paragénesis principal está definida por las isopletras de la esfalerita y la estabilidad de la magnetita y casiterita (FIG.96), lo que implica una fO_2 intermedia ($10^{-32.8}$ y $10^{-31.2}$ bars) y una fS_2 relativamente baja (entre 10^{-11} y $10^{-9.5}$ bars) cuyo límite inferior ha sido definido en base a la presencia de cosalita. La presencia local de pirita en esta asociación restringe algo más el campo de estabilidad (log fO_2 entre -32.3 y -31.2 y log fS_2 entre -10.2 y -9.5). Al igual que ocurre con el skarn anfibolítico, la paragénesis metálica define un rango más restrictivo de fO_2 que los silicatos; este intervalo de fO_2 es consistente con la corrección de la fO_2 obtenida a partir de la composición de las cloritas.

En las otras dos paragénesis, con pirita, la asociación metálica y la fS_2 son muy independientes de la fO_2 ; esta última solo está limitada por la presencia de casiterita o estannina. Las clorititas I sobre granitos presentan las menores fO_2 (log fO_2 entre -35.05 y -32.9, pues tienen algo de grafito) mientras que el intervalo de fS_2 está definido por la composición de la esfalerita (entre 10^{-10} y $10^{-9.5}$ bars). El skarn de epidota + clorita aparece a fS_2 similares (10^{-10} y $10^{-9.25}$ bars) y fO_2 superiores, ya que tiene casiterita. La comparación de los datos obtenidos a a partir de las cloritas indica que las fO_2 de este skarn son superiores a las de las clorititas II, luego el rango

de fO_2 queda entre $10^{-31.2}$ y $10^{-30.5}$ bars, también muy concordantes con los datos corregidos de cloritas. Al igual que pasa con el skarn anfibolítico, la composición de las esfaleritas se mantiene muy constante durante todo este proceso.

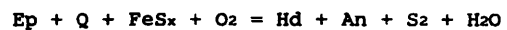
Finalmente, la asociación bornita con piritita indica un fuerte incremento tardío de la fS_2 , ya que la reacción



tampona la fS_2 a $10^{-6.74}$ bars y representa un límite superior muy alto para la estabilidad de las clorititas I y II.

Al igual que ocurre con el skarn anfibolítico, las sulfosales son estables en todo este campo; quizás el bismuto nativo pueda formarse directamente en los últimos estadios, pues es estable como fase sólida por debajo de los $271^\circ C$ y no presenta rasgos de precipitación como fundido.

La estabilidad de la asociación epidota+cuarzo en el espacio fO_2 - fS_2 está limitada por



que aparecen a temperaturas superiores a las L-V, por lo que la epidota es estable en todo este rango de fS_2 .

Si se realiza un corte teórico de la mineralización durante esta etapa se observa la existencia de una gradación desde zonas más oxidadas (skarn de epidota + clorita) a intermedias (clorititas II) y finalmente reductoras (clorititas I sobre los granitos) definiendo una zonación con incremento de la fO_2 al aumentar la distancia a la zona de cizalla. La fS_2 también parece mostrar una cierta zonación con valores más elevados en las rocas metasomáticas de los bordes del skarn (skarn epidota +

clorita y clorititas I), mientras que en la parte central de éste son probablemente algo inferiores. Este aspecto y sus relaciones con el pH de las disoluciones se discute posteriormente.

El rango de la fS_2 y fO_2 de las clorititas es muy variable, y se distingue del calculado para el skarn anfibolítico en que se sitúa entre el tampón Py-Hm-Mt y el Py-Po-Mt. Esta tendencia es inversa a la esperada en un proceso progresivamente más somero y ligado a ebullición.

VII.5.3.- El pH de las disoluciones.

El pH de las disoluciones que circulan por la Serie Verde durante la alteración hidrotermal no se encuentra tamponado por el equilibrio cuarzo - moscovita - feldespatos, tal como ocurre localmente en la alteración hidrotermal de los granitos. Sin embargo, ya que los fluidos que circulan por la falla atraviesan en profundidad rocas silicicoaluminicas, es razonable suponer que el pH del skarn evoluciona en el tiempo desde los valores alcalinos del mármol hasta los valores en equilibrio con este fluido, casi neutros, en las clorititas. Por lo tanto, durante la formación del aposkarn el pH mínimo de cualquier etapa del skarn es el máximo del de el fluido en contacto con el granito; esto es, alrededor de 5.5-6.

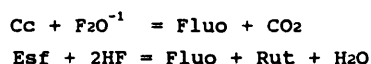
En el caso del skarn de alta temperatura el pH está, al igual que la fO_2 y fS_2 , tamponado internamente y se mantiene básico (con pH cercanos a 7) durante la transformación de los mármoles a skarn de granate y piroxeno (ROSE y BURT, 1979, VLASOVA et al., 1985). Para el resto del proceso el pH máximo puede ser determinado por la fCO_2 en ausencia de CH_4 (que no han sido detectados en inclusiones fluidas, Cap.VI) mediante el método de CRERAR et al. (1978). La aplicación de este método a partir del CO_2 máximo supuesto en el fluido y de la salinidad de las inclusiones fluidas permite estimar el pH de una manera similar al de los granitos (Cap.VII.4.1). Este modelo muestra que el

skarn anfibolítico se forma a pH ligeramente superiores (una a dos unidades de pH) que el granito.

La silicificación tardía indica un equilibramiento en los estadios finales con fluidos con pH "granítico" con aparición de regímenes neutros a ligeramente ácidos desde los alcalinos del skarn (CASQUET, 1980).

VII.5.4.- El contenido en F y Cl del aposkarn.

Aunque tradicionalmente se ha definido el F como un elemento típicamente ligado a skarns (BURT, 1972b) y de gran importancia para el transporte de metálicos (e.g., HENDERSON y MANNING, 1984, SMEDT et al., 1984) existen pocos trabajos que permiten calcular su papel en la evolución de mineralizaciones hidrotermales. Los equilibrios



donde F_2O^{-1} es un operador de intercambio definido por BURT (1972b), establecen la fHF en presencia de unas asociaciones típicas.

En el skarn anfibolítico existe abundante fluorita, lo que indica una fF relativamente alta; sin embargo, el desconocimiento de la $a_{\text{Ca}^{2+}}$ del fluido impide calcular la fF de éste. De la misma manera, aunque los anfíboles presentan pequeñas cantidades de F en la red (nunca superiores al 1%), el coeficiente de reparto F-OH mineral - fluido es desconocido y la fHF no se puede calcular.

De una manera similar a los cálculos realizados en las micas blancas de la alteración hidrotermal sobre granitos, es posible calcular la fHF del skarn biotítico. Partiendo de los valores de la fracción molar de los tres componentes de las micas trioctaédricas (siderofilita, annita, flogopita), de la relación

TERMINOS EXTREMOS

Mineral	Log Kd (mineral-fluido)
Flogopita	$2100/T + 1.523 + 0.093(P-1)/T$
Annita	$2100/T + 0.416 + 0.181(P-1)/T$
Siderofilita	$2100/T + 0.079 + 0.0107(P-1)/T$

TERMINOS INTERMEDIOS

$$\log K = \log XF/XOH \text{ (mica)} + \log fH_2O/\log fHF \text{ (fluido)} =$$

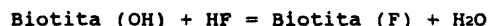
$$= 2100/T + 1.523XMg + 0.461XAnn + 0.2XSid$$

(1) Flogopita XMg = 0.602-0.618	XF=0.56-0.72	XOH=0.28-0.44
(2) Biotita XMg = 0.362-0.497	XF=0.31-0.70	XOH=0.30-0.69

	Flogopita	Biotita
log K (350°)	4.2 a 4.41	4.52 a 4.62
log fH ₂ O/fHF	4.0 a 4.1	4.25 a 4.87
log fH ₂ O = 2.13		
log fHF	-1.97 a -1.87	-2.74 a -2.12
ppm F (como HF)	204 - 256	34 - 144

CUADRO XXXIV.- Cálculo de la fHF y ppm de F (como HF) en el skarn biotítico en base a la relación F/OH de la biotita y flogopita.

F/OH de las mismas y de la constante de equilibrio de la reacción mineral - fluido



donde

$$K = a_F(\text{Bt}) \times f_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{OH}}(\text{Bt}) \times f_{\text{HF}}$$

se puede calcular la relación $f_{\text{HF}}/f_{\text{H}_2\text{O}}$ del fluido (CUADRO XXXIV). Las ecuaciones empleadas son las de MUÑOZ y LUDINGTON (1974) y MUÑOZ y SWENSON (1981) que incorporan una corrección para el efecto de disolución sólida entre los tres componentes principales: annita, siderofilita y flogopita.

En el skarn biotítico la biotitas y flogopita presentan cantidades apreciables de fluor (0.62 a 1.39/f.u. en la biotita, 1.12 a 1.44/f.u. en flogopita). Esta mayor cantidad de F en la flogopita está debido a que el coeficiente de reparto es favorable a ésta ($K_d=1.21$, Sisson, 1987). La aplicación de las ecuaciones indica que a 350°C la f_{HF} se encuentra entre $10^{-1.87}$ y $10^{-2.74}$ bars; la similitud de valores sugiere que la biotita y flogopita están próximas al equilibrio. Estas f_{HF} implican entre 35 y 256 ppm de F transportados como HF; ya que el skarn se forma a pH algo superiores a los del granito, el HF no es el complejo principal y es probable que cantidades equivalentes e incluso mayores de F sean transportados como complejos de tipo NaF , CaF^+ , F^- o MgF^+ (RICHARDSON y HOLLAND, 1979). Estos contenidos en F del fluido relacionado con el skarn anfibolítico son netamente superiores a los del fluido relacionado con la alteración hidrotermal sincrónica sobre granitos (entre 8 y 79 ppm de F). Los altos contenidos de F y la elevada $a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2$ (sugerida por la presencia de minerales cálcicos) explican la abundancia de fluorita durante todo el aposkarn.

Estos contenidos de F en las micas de Almadenes (FIG.97) son

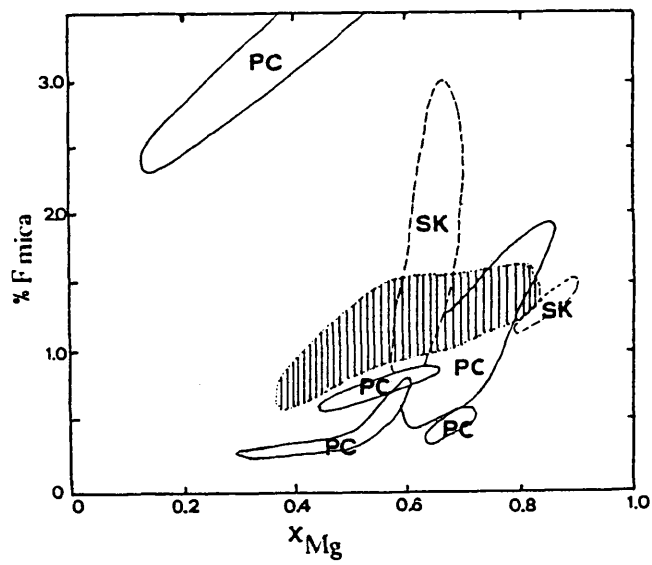


FIG.97.- Contenidos en fluor de biotitas de mineralizaciones ligadas a granitoides. (PC) Biotitas de pórfidos cupríferos (SK) Biotitas de skarns (SISSON, 1987). El área rayada corresponde a las biotitas del skarn biotítico de Almadenes.

similares a los medidos en otras mineralizaciones, como skarns y pórfidos cupríferos (ZAW y CLARK, 1978, VALLEY y ESSENE, 1979, Sisson, 1987).

Respecto al contenido en Cl en las micas éste se encuentra por debajo del límite de detección de los análisis. Su cantidad en los fluidos hidrotermales es siempre muy superior a la del F y depende directamente de la salinidad ($\Sigma Na \approx \Sigma Cl$), aunque su proporción en los minerales es casi siempre inferior a la de éste. Únicamente se conocen datos cuantitativos sobre la fugacidad del Cl en base a la composición de los apatitos (KHORZINSKII, 1981). Asimismo, MUÑOZ y SWENSON (1981) han propuesto un modelo similar al del fluór, pero sin datos cuantitativos.

Sin embargo es posible realizar una estimación en base a la correlación F-Cl realizada por Sisson (1987). A partir de sus datos, los contenidos de Cl estarían entre 0.06 y 0.1/f.u. en las biotitas y serían inferiores al 0.1 en los anfíboles; estos contenidos tan bajos en Cl están de acuerdo con las bajas salinidades observadas en nuestro skarn. Estas conclusiones de Sisson (op.ct.) son, sin embargo, cuestionables, ya que MUÑOZ y SWENSON (op.ct.) opinan que no existe relación directa entre la fF y fCl de las disoluciones.

VII.6.- LOS METALES EN LA DISOLUCION HIDROTHERMAL. TRANSPORTE Y PRECIPITACION.

VII.6.1.- Introducción

El conocimiento de la termodinámica de los complejos metálicos en las disoluciones hidrotermales es fundamental para la interpretación y modelización de las mineralizaciones. Los metales son, como especies iónicas sencillas, muy poco solubles en disoluciones hidrotermales y raramente alcanzan proporciones superiores a 1 ppm; solo en forma de complejos, mayoritariamente de tipo clorurado, tiosulfurado o con OH^+ y en menor grado con F y CO_3^{2-} , pueden alcanzar concentraciones de hasta miles de ppm

(e.g., HELGESON, 1969, BARNES, 1979, HELGESON et al., 1978, HOLLAND y MALININ, 1979, HENLEY et al., 1984, CRERAR et al., 1985, JACKSON y HELGESON, 1985a, EUGSTER, 1986, AHMAD et al., 1987, SEWARD y BARNES, 1987, WOOD et al., 1987, BOURCIER y BARNES, 1987).

Las constantes de solubilidad para estos cálculos se han obtenido a partir de los estudios teóricos y experimentales de los autores citados, bien como iones simples, bien como complejos y a partir de ecuaciones similares a las de estabilidad de los minerales. Los datos existentes en la actualidad sobre los distintos complejos de cada metal son limitados, sobre todo a altas presiones (>500 bars) y temperaturas (>350°C).

La solubilidad de una especie acuosa de un metal es función de la presión y temperatura, fS_2 y fO_2 , concentraciones de F y Cl y el pH. En unas condiciones de presión y temperatura definidas, el comportamiento de las disoluciones hidrotermales se puede representar en un diagrama fO_2 -pH, siempre que se conozca o pueda ser estimada la composición de la fase fluida (mNa^+ , mK^+ , mCl^+ , mF^+ , mES , etc.). Debido a que la mayor parte de los procesos hidrotermales se pueden representar en estos diagramas, inicialmente descritos por BARNES y KULLERUD (1961), su uso se ha ido extendiendo para la interpretación de isótopos de S, solubilidades y campos de estabilidad de minerales y especies acuosas.

La construcción del diagrama es compleja y suele realizarse mediante ordenador (programa similar al descrito por RIPLEY y OHMOTO, 1980, ANEXO IV) a partir de las ecuaciones de OHMOTO (1972), aunque en este caso hemos utilizado las constantes de equilibrio actualizadas en PATTERSON et al. (1981); los coeficientes de actividad de las especies acuosas se han calculado a partir de la ecuación modificada de Debye - Hückel. El proceso implica el cálculo inicial, a fO_2 y pH sucesivos, de

las proporciones molares de los distintos compuestos acuosos de azufre y de la fS_2 ; posteriormente, y conocida la fS_2 en cada punto del diagrama fO_2 -pH, es posible proyectar la estabilidad de los distintos minerales de una manera similar a la de los diagramas fO_2 - fS_2 . Finalmente, las concentraciones y proporciones relativas de las distintas especies acuosas a cada fO_2 y pH, se calcula mediante los métodos descritos en HELGESON (1969), HENLEY et al. (1984) y SEWARD y BARNES (1987).

Probablemente el mayor problema de cálculo de las concentraciones de las especies acuosas se basa en el cálculo del coeficiente de actividad de dichos complejos; para ello se ha seguido el método descrito por HELGESON (1969) y HENLEY et al. (1984) basado en la ecuación simplificada de Debye-Hückel con el radio iónico efectivo calculado como media de los radios iónicos efectivos de los ligandos que lo componen.

El estudio presenta tres limitaciones importantes:

- * La ausencia de datos analíticos del fluido obliga a considerar las cantidades de las especies acuosas metal en condiciones de saturación, esto es, en equilibrio con un mineral dado. Por lo tanto, en el caso de los fluidos que no tienen mineralización asociada esta concentración es máxima, mientras que en el caso de precipitar el mineral, esta es similar a la real.
- * Las concentraciones totales de elementos en la disolución obtenidas a partir de la suma de todas las especies disueltas representan, por otro lado, un valor mínimo, ya que solo se consideran aquellos complejos conocidos; esto implica que las cantidades reales pueden llegar a ser muy superiores en forma de complejos todavía no cuantificados.

El proceso de transporte y precipitación de metales se estudia únicamente a baja temperatura (temp. inferior a $350^{\circ}C$, skarn anfibolítico, de epidota + clorita y clorititas) ya que solo se tienen datos de constantes de equilibrio a bajas temperaturas. Asimismo se asume una presión de fluido a lo largo

de la curva líquido-vapor (L-V), inferior a la calculada previamente para el skarn anfibolítico, pero que no afecta sensiblemente a los cálculos. La interpretación a condiciones supercríticas es más compleja y poco estudiada, pero por debajo de 1 kb. las variaciones de las constantes con respecto a las de la curva crítica no son muy grandes (HELGESON, 1969, EUGSTER, 1986). Sin embargo, a temperaturas y presiones superiores a las especificadas el comportamiento de los metales en disolución difiere bastante de este comportamiento electrolítico (e.g., EUGSTER, 1986).

En los procesos hidrotermales es difícil la formación de volúmenes apreciables de mineralización por simple enfriamiento de las disoluciones (e.g., CATHLES, 1981, HENLEY et al., 1984); los fenómenos de mezcla y desmezcla (ebullición) de fluidos y la reacción con la roca de caja son los únicos capaces de provocar la precipitación masiva de metales. Los mecanismos fundamentales que, en principio, pueden estar involucrados en Almadenes son:

- * Mezcla de fluidos: El sistema hidrotermal de Almadenes es relativamente somero, por lo que cabría esperar la mezcla de los fluidos ascendentes por la zona de fractura con aguas meteóricas oxidantes, sobre todo en una época tardihercínica (probablemente Pérmico e incluso más tardía), lo que es muy frecuentes en todo el ámbito hercínico (e.g., LOCUTURA y TORNOS, 1987, TORNOS et al., 1989). Sin embargo, en sistemas hidrotermales de este tipo la zona de mezcla de fluidos está caracterizada por la presencia de barita e incremento de salinidades (LOCUTURA y TORNOS, op.ct.). En Almadenes la barita solo aparece muy accesoriamente durante la etapa hidrotermal más tardía (etapa IV), por lo que la ausencia de este mineral tan sensible a las condiciones oxidantes indica que las aguas meteóricas subsuperficiales no han participado en la génesis de la mineralización.
- * Ebullición: Este fenómeno lleva asociado grandes cambios en las características del fluido ya que durante los primeros estadios el 98% de los gases disueltos en el fluido (CO_2 , H_2S ,

H₂, CH₄...) se incorporan a la fase gaseosa (DRUMMOND y OHMOTO, 1985, REED y SPYCHER, 1985); esta pérdida conlleva una variación del pH y una oxidación del sistema por pérdida del H₂ en el vapor. Estos procesos desestabilizan rápidamente muchos de los complejos metálicos produciendo la precipitación de la mayor parte de los metales. La ebullición es efectiva sobre todo a bajas temperaturas (<300°C), y su influencia depende directamente de la salinidad y proporción de gases disueltos en el fluido original.

La ebullición del fluido parece un hecho constatado durante la formación de las clorititas en Almadenes. Sin embargo, el carácter hiposalino del fluido de Almadenes y su pobreza en CO₂, junto con la ausencia de la sucesión teórica que cabría esperar en los procesos de ebullición:

Mt+Cs/Sph/nativos/Cc/Cpy+Py/sulfatos

(DRUMMOND y OHMOTO, op.ct.) parece indicar que estos tienen en nuestro caso poca importancia para la precipitación de metálicos. En el caso de Almadenes, los efectos de una ebullición serían, en ausencia de fluidos oxidantes, un incremento del pH (precipitación de feldespato potásico y clorita) y una oxidación del sistema. Ya que los mecanismos son sumamente complejos, solo se va a discutir ésta como inductora a una basificación y oxidación del sistema, sin entrar en el problema complejo de la degasificación.

- * Reacción con la roca de caja: La percolación de fluidos hidrotermales ácidos y reductores por una roca de pH algo más básico (mármoles y skarn) se traduce en una basificación del fluido y en una precipitación de los metales. Este mecanismo es el más importante en los skarns y supera, con mucho, la influencia que pueda tener la ebullición en la alcalinización del fluido.

logf52 KH2S XHS- X52- X504(2-) XHS04- XHS04- XHS04- XCaS04 XMS04 [H2S X504 logR											

350°C PaL-V (165.1 bares) mCl = 0.389 mS = 0.01 XCO2 = 0.01 aH2O = 0.96											
• A) ALTERACION HIDROTHERMAL ACIDA GRANITOS											
logf02 = -28	pH = 4	-6.99	99.86	0.04	0.04	0.03		99	1	2.88	
• B) SKARN ANFIBOLITICO											
logf02 = -28	pH = 6	-8.52	10.7	0.06	43.35	0.51	3.97 40.48	0.08	0.81	1	89 -0.92
300°C PaL-V (85.8 bares) mCl = 0.413 mS = 0.004 XCO2 = 0.01 aH2O = 0.97											
• C) ALTERACION HIDROTHERMAL ACIDA GRANITOS											
logf02 = -33	pH = 4	-10.11	99.98	0.01				99	1	6.23	
• D) SKARN EPIDOTA+CLORITA											
logf02 = -31.2	pH = 5.5	-9.22	35.11	1.6	33.23	0.52	3.32 26.22	0.12	1.27	35	64 -0.27
• E) CLORITITAS I SOBRE GRANITOS											
logf02 = -32.5	pH = 5.5	-9.61	99.07	0.46	0.23		0.02 0.18		99	0	2.33
• F) CLORITITAS II SOBRE SKARN											
logf02 = -31.5	pH = 6	-10.11	17.76	2.6	42.32	0.21	4.23 33.38	0.16	1.62	18	81 -0.66

CUADRO XXXV. - Especiación del azufre (en % de fracción molar) en las condiciones medias de la alteración hidrotermal ácida del granito, skarn de baja temperatura y clorititas de Almádenas. R es el coeficiente $\Sigma(\text{complejos reducidos, H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-})/(\text{complejos oxidados, SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- + \text{KSO}_4^- + \text{NaSO}_4^- + \text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4)$.

H₂, CH₄...) se incorporan a la fase gaseosa (DRUMMOND y OHMOTO, 1985, REED y SPYCHER, 1985); esta pérdida conlleva una variación del pH y una oxidación del sistema por pérdida del H₂ en el vapor. Estos procesos desestabilizan rápidamente muchos de los complejos metálicos produciendo la precipitación de la mayor parte de los metales. La ebullición es efectiva sobre todo a bajas temperaturas (<300°C), y su influencia depende directamente de la salinidad y proporción de gases disueltos en el fluido original.

La ebullición del fluido parece un hecho constatado durante la formación de las clorititas en Almadenes. Sin embargo, el carácter hiposalino del fluido de Almadenes y su pobreza en CO₂, junto con la ausencia de la sucesión teórica que cabría esperar en los procesos de ebullición:

Mt+Cs/Sph/nativos/Cc/Cpy+Py/sulfatos

(DRUMMOND y OHMOTO, op.ct.) parece indicar que estos tienen en nuestro caso poca importancia para la precipitación de metálicos. En el caso de Almadenes, los efectos de una ebullición serían, en ausencia de fluidos oxidantes, un incremento del pH (precipitación de feldespato potásico y clorita) y una oxidación del sistema. Ya que los mecanismos son sumamente complejos, solo se va a discutir ésta como inductora a una basificación y oxidación del sistema, sin entrar en el problema complejo de la degasificación.

- * **Reacción con la roca de caja:** La percolación de fluidos hidrotermales ácidos y reductores por una roca de pH algo más básico (mármoles y skarn) se traduce en una basificación del fluido y en una precipitación de los metales. Este mecanismo es el más importante en los skarns y supera, con mucho, la influencia que pueda tener la ebullición en la alcalinización del fluido.

350°C P=L-V (165.1 bares) mCl = 0.389 m ₂ S = 0.01 xCO ₂ = 0.01 mH ₂ O = 0.96											
logfS2 XH2S XHS- XS2- XS04(2-) XHS04- XKSO4- XNaSO4- XCaSO4 XMH2SO4 ΣH2S ΣSO4 logR											

* A) ALTERACION HIDROTHERMAL ACIDA GRANITOS											
logfO ₂ = -28	pH = 4	-6.99	99.86	0.04	0.04	0.03		99	1	2.88	
* B) SKARN ANFIBOLITICO											
logfO ₂ = -28	pH = 6	-8.52	10.7	0.06	43.35	0.51	3.97 40.48	0.06	0.81	1	89 -0.92
300°C P=L-V (85.8 bares) mCl = 0.413 m ₂ S = 0.004 xCO ₂ = 0.01 mH ₂ O = 0.97											
* C) ALTERACION HIDROTHERMAL ACIDA GRANITOS											
logfO ₂ = -33	pH = 4	-10.11	99.98	0.01				99	1	6.23	
* D) SKARN EPIDOTA+CLORITA											
logfO ₂ = -31.2	pH = 5.5	-9.22	35.11	1.6	33.23	0.52	3.32 26.22	0.12	1.27	35	64 -0.27
* E) CLORITITAS I SOBRE GRANITOS											
logfO ₂ = -32.5	pH = 5.5	-9.61	99.07	0.46	0.23	0.02	0.18		99	0	2.33
* F) CLORITITAS II SOBRE SKARN											
logfO ₂ = -31.5	pH = 6	-10.11	17.79	2.6	42.32	0.21	4.23 33.38	0.16	1.62	18	81 -0.66

CUADRO XXXV. - Especiación del azufre (en % de fracción molar) en las condiciones medias de la alteración hidrotermal ácida del granito, skarn de baja temperatura y clorititas de Almádenes. R es el coeficiente $\Sigma(\text{complejos reducidos, H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-})/(\text{complejos oxidados, SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- + \text{KSO}_4 + \text{NaSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4)$.

El modelo de transporte y precipitación se basa en la circulación entre 350 y 300°C, de un fluido acuoso hiposalino, pobre en CO₂ y ácido (pH=4) por una zona de cizalla; éste no forma mineralización apreciable (excepto pequeñas diseminaciones muy locales), por lo que se supone subsaturado en metales. Localmente reacciona con unos mármoles y un skarn previo de alta temperatura basificándose a un pH cercano a 6 en el caso del skarn anfibolítico y clorititas II y a algo menos, 5.5, en el skarn de epidota+clorita y clorititas I sobre granitos. La fO₂ media de cada etapa puede ser estimada a partir de los cálculos de los Cap.VII.4 y VII.5; 10⁻²⁸ bars a 350°C y 10⁻³³ a 300°C en el caso del granito, 10⁻²⁸ en el skarn anfibolítico, 10^{-31.2} en el skarn de epidota+clorita, 10^{-31.5} en las clorititas I sobre el skarn y 10^{-32.5} en las clorititas II sobre el granito (CUADRO XXXV). Finalmente, el papel del enfriamiento de las disoluciones en la precipitación de los metales solo ha podido ser evaluado entre los 350 y 300°C, pues no existen datos a mayor temperatura.

La estimación de la composición del fluido se ha realizado de la siguiente manera:

- La mES, que define las fracciones molares de los compuestos de S (H₂S, HS⁻, S²⁻, HSO₄⁻, SSO₄²⁻) y la fS₂, puede ser estimada en condiciones reductoras y a pH bajos a partir de la fO₂, fS₂, aH₂O y pH calculados previamente mediante un proceso inverso al de OHMOTO (1972),

$$\log mES = \log a_{H_2O} + 0.5(\log fS_2) - (0.5 \log fO_2 + \log K_{HS} + \log \gamma_{XH_2S} + \log \gamma_{H_2S})$$

donde K_{HS} es la constante de disociación del HS⁻, XH₂S es la fracción molar de H₂S (≈1 en estas condiciones reductoras y ácidas, PATTERSON et al., 1981) y γ_{H₂S} es el coeficiente de actividad del ácido sulfhídrico. Estos tres últimos términos definen la actividad del H₂S en el sistema, y se pueden calcular a partir de las ecuaciones y gráficos de PATTERSON et

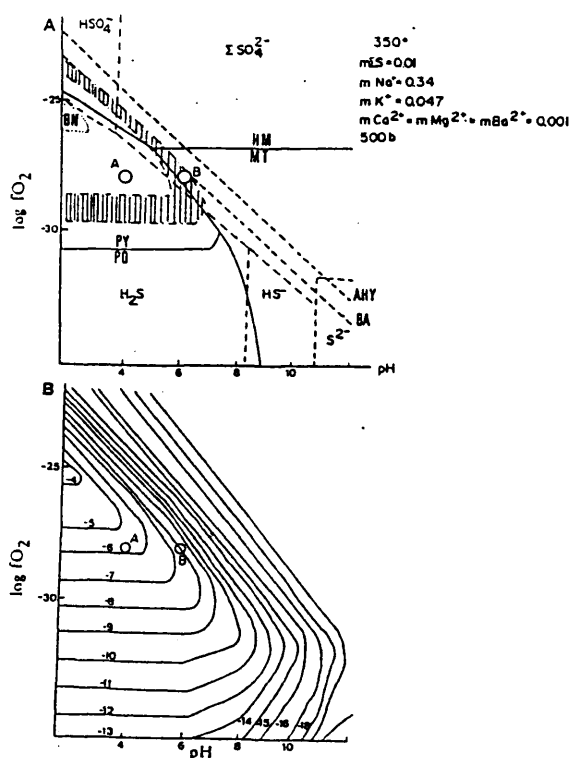


FIG. 98.- a) Diagrama $\log fO_2$ -pH para las condiciones del skarn anfíbolítico. $T = 350^\circ C$, $mNa^+ = 0.34$, $mK^+ = 0.047$, basados en el equilibrio Q-Ms-FK, asumidas $mCa^{2+} = mMg^{2+} = mBa^{2+} = 0.001$, $mS = 0.01$. Las líneas continuas representan los límites del campo de estabilidad de los sulfuros y óxidos de Fe, las discontinuas las áreas de predominancia ($X > 0.5$) de las especies acuosas de S y la punteada el límite de aparición de bornita+pirita. (BA) y (AHY) representan los límites de saturación de barita y anhidrita respectivamente. El punto (A) es la composición hipotética de un fluido en equilibrio con el granito hidrotermalizado de la zona de cizalla y el (B) es la del skarn anfíbolítico. La zona rayada es el campo de estabilidad para una fS_2 entre 10^{-13} y 10^{-18} bars. b) Diagrama $\log fO_2$ -pH mostrando la variación de la fS_2 (en forma de $\log fS_2$ para las condiciones del skarn anfíbolítico. A pH bajos y condiciones reductoras ésta depende poco del pH, pero a pH altos y/o condiciones oxidantes varía mucho según la acidez del medio. $T = 350^\circ C$, $mNa^+ = 0.34$, $mK^+ = 0.047$, basados en el equilibrio Q-Ms-FK, asumidas $mCa^{2+} = mMg^{2+} = mBa^{2+} = 0.001$, $mS = 0.01$. El punto (A) es la composición hipotética de un fluido en equilibrio con el granito hidrotermalizado de la zona de cizalla y el (B) es la del skarn anfíbolítico.

alt., (op.ct.). En estas condiciones la mES variaría entre 0.003 y 0.001 durante toda la alteración hidrotermal de baja temperatura.

- En otros ambientes, tales como el skarn (cerca de los equilibrios Py-Mt-Hm y Py-Mt-clorita), donde la fracción molar de H_2S se aleja de la unidad, las determinaciones pueden llegar a ser muy erróneas. Por ello, la mES se ha obtenido mediante un cálculo iterativo en el que se comparan distintos valores de mES con la fO_2 , fS_2 , el pH y la paragénesis mineral para cada una de las etapas (ver OHMOTO, 1972, RIPLEY y OHMOTO, 1980). Los cálculos indican que la mES sería de 0.01 para el skarn anfibólico y de 0.004 para las clorititas y skarn de epidota+clorita; sin embargo, deben existir variaciones locales importantes ya que, por ejemplo, la presencia de magnetita en el skarn implica mES sensiblemente inferiores ($mES \approx 0.004$) a las del skarn anfibolítico (0.01). La bajada de la mES desde el skarn anfibolítico y el skarn de epidota+clorita y las clorititas puede ser debida a la ebullición del sistema y pérdida del H_2S lo que se manifiesta en una bajada de la fS_2 de las clorititas frente al skarn anfibolítico (FIG.98a y 99, CUADRO XXXV). Estas mES obtenidas son acordes con la baja salinidad de las disoluciones y con el rango estimado para disoluciones hidrotermales fósiles y actuales (entre 10^{-4} y $10^{-1.4}$ m, BARNES, 1979, FRATER, 1983).
- En ausencia de análisis directos de la composición de ésta en inclusiones fluidas, la salinidad total se puede estimar a partir de los datos crioscópicos de las inclusiones fluidas (Cap.VI) y las relaciones Na/K definidas por el equilibrio cuarzo - moscovita - feldespatos. La mCa^{2+} , mMg^{2+} y mBa^{2+} son probablemente muy bajas, ya que el fluido es hiposalino y no se ha observado podido observar descenso del eutéctico por debajo del de el sistema Na-K-Cl ($-22^\circ C$ aprox.). Sin embargo, la relación Na/K/Ca/Mg/Ba es poco definitiva, pues solo establece las proporciones entre los distintos sulfatos en ambiente oxidante. Finalmente, se ha asumido que la mayor

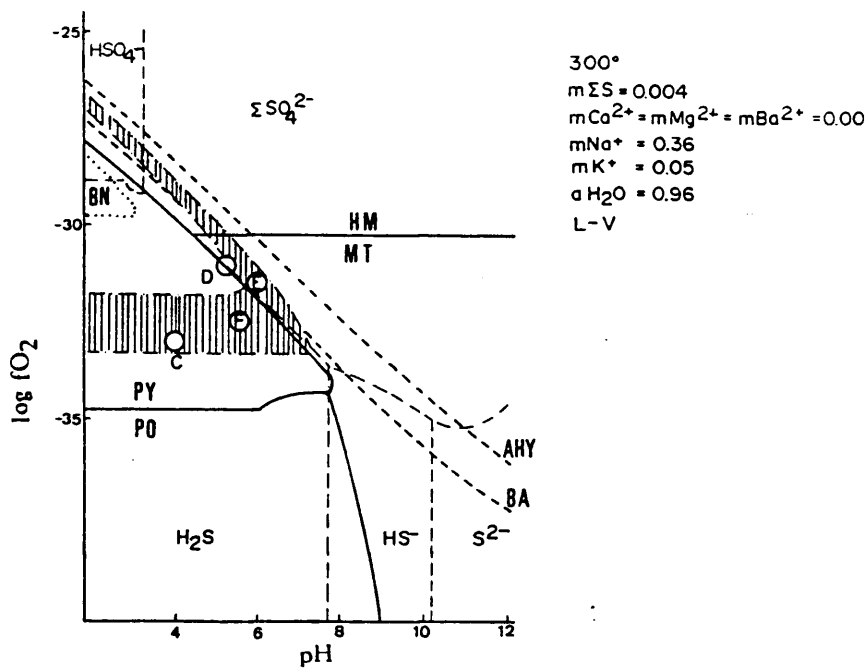


FIG.99.- Diagrama $\log fO_2$ -pH para las condiciones del skarn y clorititas I y II a 300°C. $T = 300^\circ C$, $mNa^+ = 0.36$, $mK^+ = 0.051$, basados en el equilibrio Q-Ms-FK, asumidas $mCa^{2+} = mMg^{2+} = mBa^{2+} = 0.001$, $m\Sigma S = 0.004$. Las líneas continuas representan los límites del campo de estabilidad de los sulfuros y óxidos de Fe, las discontinuas las áreas de predominancia ($X > 0.5$) de las especies acuosas de S y la punteada el límite de aparición de bornita+pirita. El punto (C) es la composición hipotética de un fluido en equilibrio con el granito hidrotermalizado de la zona de cizalla, (D) es la del skarn de epidota+clorita, (E) de las clorititas II y (F) de las clorititas I.

parte del Na y K están en forma de cloruros y por lo tanto la molalidad de Cl es equivalente a la molalidad de NaCl equivalente; de la misma manera la fuerza iónica, I , es equivalente a $mNa^+ + mK^+$ (HENLEY et al., 1984).

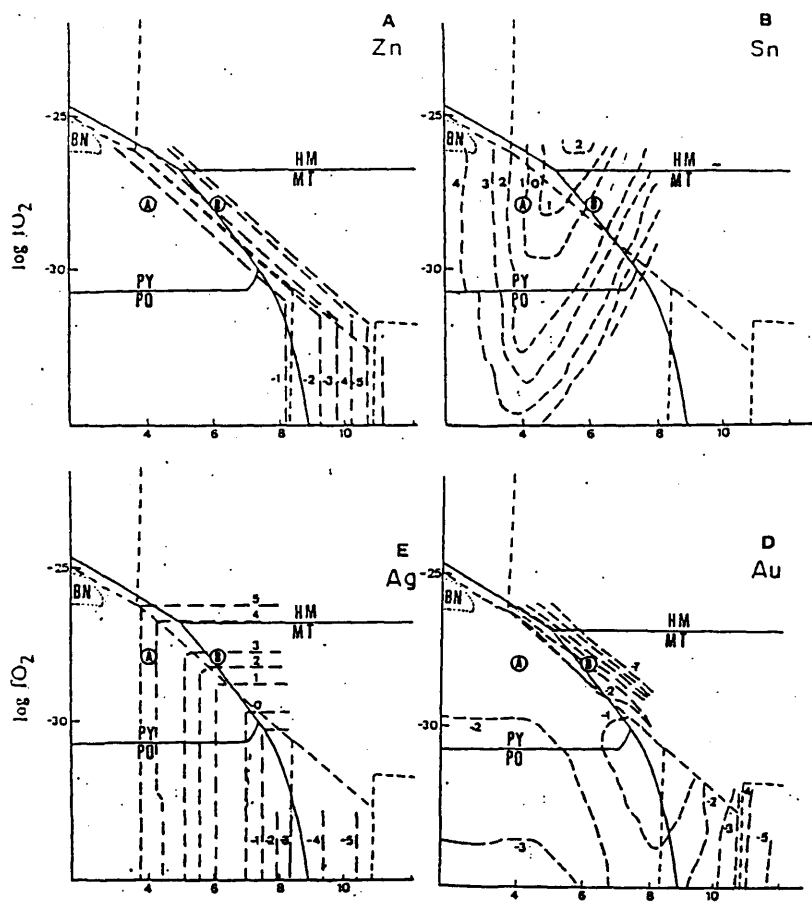
Las FIG.98 a 101 han sido realizadas en las condiciones definidas previamente; como se observa, existe una coincidencia entre los rangos de fO_2 , fS_2 , pH, mES y minerales de Fe y Cu presentes en cada etapa; en el CUADRO XXXV se han representado las especies acuosas dominantes del S en cada uno de los estadios. Así, mientras que los fluidos en equilibrio con el granito hidrotermalizado tienen el ES en forma de especies reducidas (H_2S y en menor grado HS^-), los fluidos dentro del skarn se sitúan en la zona de tránsito $\Sigma H_2S - \Sigma SO_4$ (OHMOTO, 1972) donde las proporciones de los complejos del S cambian rápidamente de valor.

En estas condiciones, conocida la concentración total de un metal en una disolución, o asumiendo que el fluido está saturado en ese metal, se calcula la especiación de ese metal en los distintos complejos. Esta especiación depende de la composición del fluido (mCl , mES, mF, mCO_2 fundamentalmente), del pH y la fO_2 . Conocidas las constantes de disociación de los minerales metálicos, las de equilibrio entre especies acuosas y las actividades de los componentes en el fluido se calcula las actividades y molalidades de las especies acuosas de los metales. Finalmente, la concentración se calcula por:

$$ppm = m \times p.m. \times 1000$$

ecuación válida para disoluciones diluidas (HENLEY et al., 1984). Todo este proceso ha sido realizado mediante los programas FO2PH y METALES (ANEXO IV).

En las FIG. 100 y 101 se han proyectado las curvas de solubilidad (en log ppm) de distintos metales en condiciones de



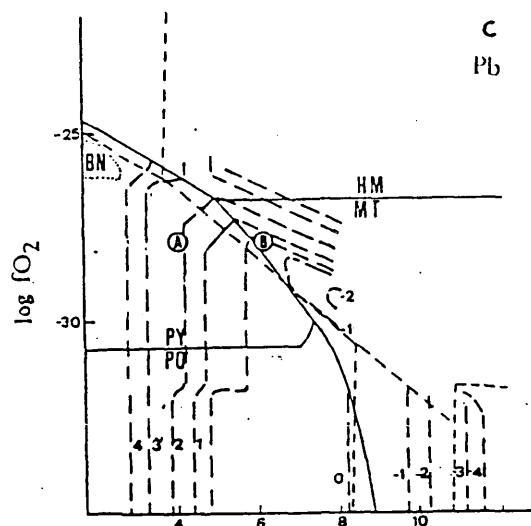


FIG.100.- Diagrama $\log fO_2$ -pH a 350°C y condiciones del skarn anfibolítico mostrando la solubilidad del (a) ΣZn (b) ΣSn (c) ΣPb (d) ΣAu y (e) ΣAg como suma de sus complejos acuosos. Basado en las constantes de equilibrio de AHMAD et al. (1987), BARNES (1979), BOURCIER y BARNES (1987), JACKSON y HELGESON (1985a), PATTERSON et al. (1981), SEWARD y BARNES (1987) y WOOD et al. (1987); no se tienen datos sobre el comportamiento del Cu a estas temperaturas. El punto (A) es la composición hipotética de un fluido en equilibrio con el granito hidrotermalizado de la zona de cizalla y el (B) es la del skarn anfibolítico.

saturación del mineral presente en Almadenes; estos diagramas fO_2 -pH permiten observar las variaciones en la solubilidad y por lo tanto, las pautas y causas de precipitación. De estos diagramas se han eliminado aquellas curvas en las que el mineral es claramente metaestable o las concentraciones alcanzan valores superiores a los esperados en sistemas hidrotermales (más de 10^5 ppm).

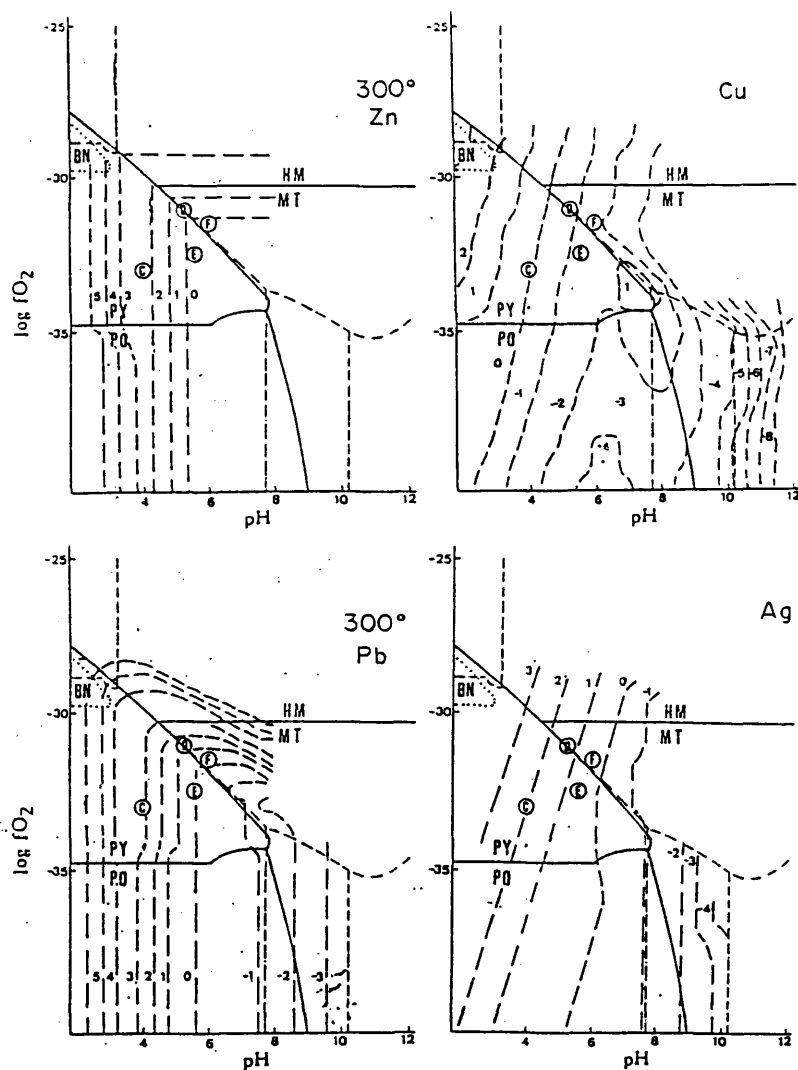
VII.6.2.- Transporte y precipitación del Zn

La esfalerita es el único metálico abundante en el skarn de clinopiroxenítico de alta temperatura, y aunque no existen datos sobre su solubilidad a estas temperaturas y presiones, su precipitación por encima de los 450° indica que las disoluciones estaban saturadas en Zn. Esto es concordante con los datos de EUGSTER (1985) que indica que el Zn y Mn se concentran preferentemente en los fluidos más residuales de una evolución hidrotermal perigranítica.

A menores temperaturas la solubilidad del Zn (como Zn^{2+}) ha sido estudiada por BOURCIER y BARNES (1987); este puede aparecer como muy diversos complejos (FIG.102 y CUADRO XXXVI). En medio ácido el Zn es muy soluble y es transportado en forma de diversos complejos según el orden:



donde dominan los cloro-complejos, el $ZnCl_2$ a 350° y el $ZnCl_3^-$ a $300^\circ C$ (CUADRO XXXVI). El mecanismo preferente de precipitación es la basificación del fluido, que permite precipitarlo aún de disoluciones muy subsaturadas; en el paso de pH 4 (A, FIG.100) a pH 6 (B) se precipita más del 99% del Zn, pasando en saturación de casi 20000 ppm a 350° y 3000 ppm a $300^\circ C$, a 17 y 3-6 ppm respectivamente (CUADRO XXXVI). Tal como se observa, su solubilidad depende mucho de la temperatura, aunque el simple enfriamiento sólo es capaz de precipitar esfalerita a partir de condiciones muy saturadas. Estas altas solubilidades son



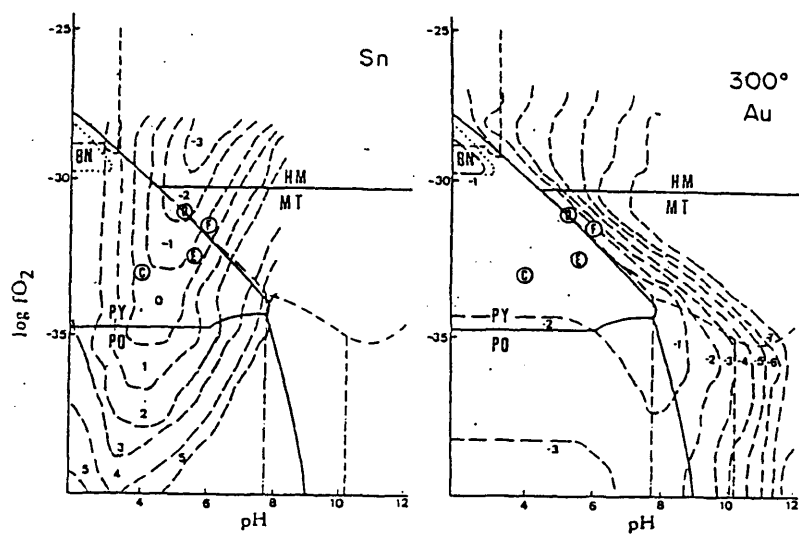


FIG. 101.- Diagrama log fO_2 -pH a 300°C y condiciones de las clorititas I y II mostrando la solubilidad del (a) EZn (b) ECu (c) ESn (d) EPb (e) EAU y (f) EAg como suma de sus complejos acuosos. Basado en las constantes de equilibrio de AHMAD et al. (1987), BARNES (1979), BOURCIER y BARNES (1987), JACKSON y HELGESON (1985a), PATTERSON et al. (1981), SEWARD y BARNES (1987) y WOOD et al. (1987). El punto (C) es la composición hipotética de un fluido en equilibrio con el granito hidrotermalizado de la zona de cizalla, (D) es la del skarn de epidota-clorita, (E) de las clorititas II y (F) de las clorititas I.

	A	B	C	D	E	F	%PRECIPITACION

* Zn *							
1/2 Zn2+	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	A ==> B = 99%
1/2 ZnCl+	6.9	6.9	2.3	3.1	2.1	2.1	A ==> C = 85%
1/2 ZnCl2	81.0	81.0	14.7	18.3	13.6	13.6	C ==> D = 99%
1/2 ZnCl3-	12.0	12.0	59.0	59.0	55.0	54.6	C ==> E = 99%
1/2 ZnCl4(2-)	0.1	0.1	24.0	16.4	22.3	22.2	C ==> F = 89%
1/2 ZnHCO3-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	A ==> F = 99%
1/2 Zn(OH)+	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1/2 Zn(HS)2			0.0	0.1	0.0	0.4	
1/2 Zn(HS)3-			0.0	0.0	0.0	0.0	
1/2 Zn(HS)4(2-)			0.0	0.0	0.0	0.0	
1/2 Zn(HS)(OH)			0.0	3.2	6.9	7.2	
mΣZn	0.28	2.6e-4	4.27e-2	1.03e-4	4.91e-5	4.71e-5	
Total ppm	18577	17.02	2797	6.76	3.21	3.07	
* Cu *							
1/2 CuCl			95.6	95.3	95.2	91.4	
1/2 Cu+			4.4	4.5	4.3	4.2	
1/2 Cu(HS)2-			0.0	0.2	0.4	4.4	C ==> D = 99%
1/2 Cu(HS)2(H2S)-			0.0	0.0	0.0	0.0	C ==> E = 99%
mΣCu			3.82e-6	2.31e-7	9.09e-8	1.69e-7	C ==> F = 96%
Total ppm			0.24	0.01	0.01	0.01	
* Sn *							
1/2 Sn(OH)2Cl2	92.4	0.0	71.6	2.1	0.1	0.3	A ==> B = 72%
1/2 Sn(OH)4Cl-	0.0	0.1	0.0	1.3	0.2	0.1	A ==> C = 43%
1/2 Sn(OH)5-	0.0	0.0	0.0	0.5	0.2	0.0	C ==> D = 98%
1/2 SnCl+	0.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	A ==> D = 99%
1/2 SnCl2	3.8	0.0	4.7	0.0	0.0	0.0	C ==> E = 89%
1/2 SnCl3-	3.3	0.0	19.6	0.1	0.0	0.0	C ==> F = 75%
1/2 SnCl4(2-)	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	
1/2 SnF-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1/2 Sn(OH)+	0.0	20.7	1.9	72.0	54.6	79.4	
1/2 Sn(OH)2	0.0	70.6	0.0	22.9	41.1	18.9	
1/2 Sn(OH)3-	0.0	8.5	0.0	0.7	3.6	0.5	
1/2 Sn2+	0.0	0.0	0.5	0.4	0.1	0.7	
mΣSn	2.27e-5	6.26e-6	1.31e-5	2.06e-7	1.47e-6	3.20e-6	
Total ppm	2.69	0.74	1.55	0.02	0.17	0.38	

CUADRO XXXVI.- Solubilidad del Zn, Cu y Sn en equilibrio con esfalerita, calcopirita + pirita y casiterita, respectivamente, y proporción en % peso de los distintos complejos en las condiciones medias de la alteración ácida sobre granitos (A, C), skarn de baja temperatura (B y D) y clorititas (E y F) de Almadenes definidas en el CUADRO XXXV. Los datos en blanco indican que no existen constantes termodinámicas sobre el complejo a esa temperatura. % de precipitación refleja el % del metal precipitado en condiciones de saturación entre dos tipos de alteración como combinación de enfriamiento, oxidación o incremento de pH.

concordantes con las concentraciones medidas en sistemas hidrotermales, donde el zinc alcanza las 11000 ppm (BARNES, 1979).

VII.6.3.- Transporte y precipitación del Cu

Las constantes de equilibrio usadas para el Cu (como Cu^+) en equilibrio con calcopirita y pirita han sido tomadas de CRERAR y BARNES (1976) y AHMAD et al. (1987). A 300°C la proporción entre los distintos solutos es



Los cálculos muestran que a 300°C el Cu se transporta en pequeñas cantidades en las disoluciones, mayoritariamente en forma del complejo CuCl . Un incremento del pH parece ser el mecanismo más eficaz de precipitación del metal y el aumento de una unidad de pH provoca la precipitación de casi todo el Cu (CRERAR y BARNES, 1976). No se poseen datos sobre el comportamiento a 350°C, pero éste debe de ser similar.

El enfriamiento brusco también puede ser un eficaz mecanismo de mineralización, ya que una bajada de temperatura entre 350 y 250°C hace que se precipite la mayor parte de éste (CRERAR y BARNES, 1976). Finalmente, en la FIG.101 y CUADRO XXXVI se observa que, a diferencia del Zn y Pb, el Cu puede precipitar por reducción de las soluciones, lo que explica parcialmente el carácter a veces independiente de las mineralizaciones de Cu respecto a las de Zn-Pb.

La capacidad de transporte calculada del Cu es muy pequeña en comparación a la inferida para el Zn y Pb e incompatible con la abundancia de éste en el depósito. Estos valores son también muy inferiores a las 10-1000 ppm suficientes para formar mineralizaciones en sistemas hidrotermales (CRERAR y BARNES, 1976, BARNES, 1979, FRATER, 1983). Ya que no existen evidencias de cantidades apreciables de Cu en el skarn de alta temperatura,

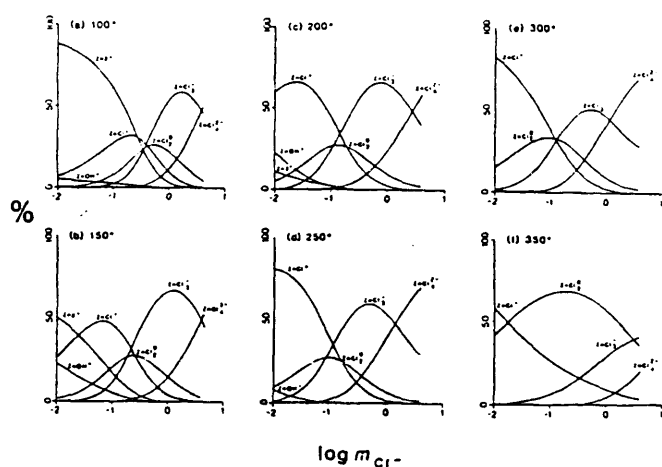


FIG.102.- Distribución de los cloruros e hidróxidos de Zn en disoluciones hidrotermales a diferentes salinidades y pH=6. Tomado de BOURCIER y BARNES (1987). Los resultados son similares a los de la FIG.100 y 101.

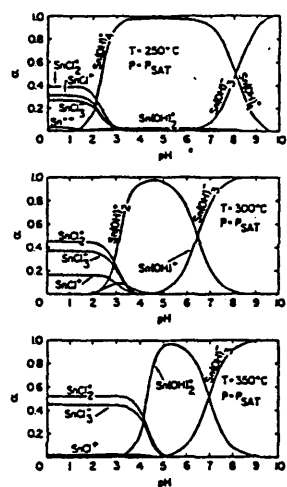


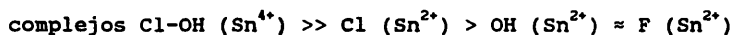
FIG.103.- Distribución de las especies acuosas de Sn en disoluciones hidrotermales diluidas (0.1 m NaCl) en equilibrio con casiterita y a 300°C a lo largo de la curva L-V para fO₂ del tampón NNO. Tomado de JACKSON y HELGESON (1985a). Estas condiciones son similares a las de la cloritita de Almadenes y el reparto de especies similar al de la FIG.101.

es probable que este se transporte a baja temperatura mediante complejos aquí no contemplados.

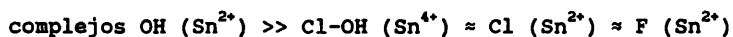
VII.6.4.- Transporte y precipitación del Sn

El transporte del Sn en disoluciones hidrotermales se realiza principalmente mediante diversos complejos de Cl, OH y F que combinan con Sn^{4+} y Sn^{2+} (PATTERSON et al., 1981, JACKSON y HELGESON, 1985a y b, EUGSTER y WILSON, 1985); existen otros muchos ligandos (PLIMER, 1980, SAAVEDRA, 1987) sobre los que los datos termodinámicos son escasos. Para nuestros cálculos las constantes de equilibrio de los compuestos de Sn han sido tomados de PATTERSON et al. (1981) y SEWARD y BARNES (1987), con una constante de disociación de la casiterita tomada de SUPCRT en base a los datos termodinámicos de JACKSON y HELGESON (1985a).

Los datos obtenidos indican (CUADRO XXXVI, FIG.100 y 101) que en las condiciones de Almadenes (fluidos hiposalinos) el Sn se transporta predominantemente como hidroxilo-cloro complejos, cuya proporción relativa depende de la $f\text{O}_2$ y del pH, sobre todo por encima de los 325°C. El pH influye mucho, ya que a pH ácidos domina el Sn^{4+} y tenemos que



Estos resultados son similares a los de PATTERSON et al., (1981), JACKSON y HELGESON (1985b) y WEISBROD (1987) que constatan la importancia de los complejos clorurados a bajo pH (SnCl_3^- y SnCl_2). Sin embargo, para SEWARD y BARNES (1987), a pH inferiores a 5, estos quedan desplazados por el $\text{Sn(OH)}_2\text{Cl}_2$ (70-90% del total a pH 4), no había sido considerado por los otros autores. A pH básicos dominan los complejos con Sn^{2+} y OH, con un orden



La influencia de la salinidad es grande, ya que expande el campo de estabilidad de los complejos clorurados y aumenta la solubilidad del Sn de una manera proporcional.

Aunque la casiterita y fluorita suelen estar unidos espacialmente, y por ello algunos autores han atribuido al Sn un transporte dominando por el F (e.g., BURT, 1972b, 1978, STEMPROK, 1982), los datos termodinámicos (CUADRO XXXVI) indican que esto no parece ser cierto, ya que la capacidad de transporte del SnF^+ no llega al 10^{-10} del conjunto de los complejos de Sn; esta poca importancia de los complejos fluorurados frente a los clorurados ya había sido puesta de manifiesto por EUGSTER (1986) y JACKSON y HELGESON (1985a). Posiblemente intervengan complejos intermedios OH-F tales como $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2$ o $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}^{2-}$ que son mas estables (STEMPROK, 1982), pero de los que no se poseen datos.

En nuestras condiciones la disolución puede transportar entre 1 y 3 ppm de Sn; una combinación de bajada de temperatura, oxidación y basificación del fluido es suficiente para precipitar la mayor parte del Sn (FIG.100 y 101, CUADRO XXXVI). Junto con estos mecanismos, se ha citado tambien como inductor de la precipitación la bajada de la presión (HEINRICH y EADINGTON, 1986). Las curvas de solubilidad calculadas muestran que los pH extremos facilitan el transporte mientras que los intermedios (entre 5 y 6) favorecen la precipitación (FIG.100 y 101), conclusión ya obtenida por WEISBROD (1987).

La pequeña capacidad de transporte del Sn es, en principio, incompatible con la alta proporción de éste en la mineralización. Probablemente, mucha de la casiterita y estannina del skarn anfibólico y clorititas provengan de la destrucción de granates y epidotas ricos en Sn previos, ya que, tal como se ha indicado previamente, el estaño se transporta mucho mejor a temperaturas superiores a los 400°C (EUGSTER y WILSON, 1985).

VII.6.5.- Transporte y precipitación del W

No se han encontrado constantes de equilibrio para las especies del W, por lo que la discusión sobre el transporte y precipitación de este metal se basa en algunos trabajos que tratan este problema. Aunque existen muchos datos parciales sobre la precipitación de wolframita y scheelita, FOSTER (1977) y NEWBERRY y EINAUDI (1981) son los únicos, que se conozca, que han intentado resolver de una manera cuantitativa y global el problema.

El casi exclusivo dominio de la scheelita sobre la wolframita en skarns ha sido interpretado por KERRICK (1977) y BURT (1979) como resultado de la mayor X_{CO_2} y menor fF en éstos que en los greisenes. Sin embargo, estos no deben ser los factores determinantes, ya que mientras que en los skarns los contenidos de CO_2 de los fluidos son relativamente bajos, existe una relación casi directa wolframita- CO_2 en mineralizaciones hidrotermales (e.g., MANGAS, 1987); asimismo, la fHF en los skarns es superior a la de otras mineralizaciones con W (e.g., SISSON, 1987).

La precipitación de la scheelita a partir de diversos complejos (e.g., isopoliwolframatos, SOLER, 1977, complejos W-Si, KERRICK, 1977, WO_4^{2-} , SO et al., 1983, diversos complejos, SAAVEDRA, 1987, H_2WO_4 , Na_2WO_4 , WO_4^{2-} , HWO_3 , FOSTER, 1977, NEWBERRY y EINAUDI, 1981, HIGGINS, 1985) ha sido considerada casi unánimemente (e.g., SO et al., 1983, MATHIESON y CLARK, 1984, BAUMER et al., 1985) como producto de la basificación del fluido, dilución de éste o incremento de la $a_{Ca^{2+}/Fe^{2+}}$ por mezcla entre fluidos o reacción con la roca de caja.

Los estudios de FOSTER (1977) y sobre todo NEWBERRY y EINAUDI (1981) indican que la scheelita es mucho más soluble a bajas presiones que a altas. Así, los datos de NEWBERRY y EINAUDI (op.ct.) muestran que a 500-600°C la scheelita es unas quince veces más soluble a 0.5 que a 2 kb. En condiciones groseramente

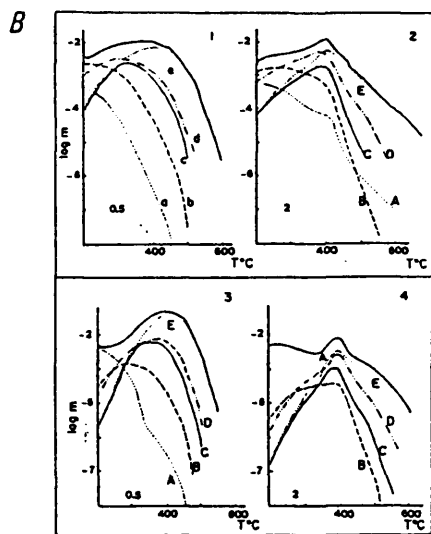
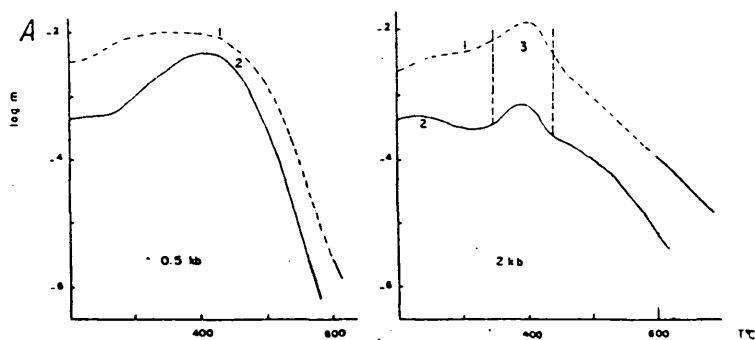


FIG.104.- (A) Solubilidad del wolframio en flúidos hidrotermales entre 600 y 300°C a 0.5 kb y 2 kb. (1) Concentración de W en equilibrio con rocas graníticas (2) en equilibrio con calcita (3) rango de temperatura con solubilidad retrógrada de la scheelita a 2 kb. Tomado de NEWBERRY y EINAUDI (1981). (B) Solubilidad del wolframio y compuestos dominantes de éste en disoluciones hidrotermales con pH 5 y X_{CO_2} de 0.1. (1) 0.1 mCa^{2+} y 0.5 kb., (2) 0.01 mCa^{2+} y 2 kb. (3) mCa^{2+} definida por la saturación en calcita a 0.5 kb. (4) mCa^{2+} definida por la saturación en calcita a 2 kb. Compuestos de wolframio (a) $CaWO_4$ (aq.) (b) WO_4^{2-} (c) $NaHWO_4$ (d) HWO_4^- (e) H_2WO_4 . La línea gruesa representa el contenido de W total. En ordenadas log mEW y en abscisas la temperatura (°C). Tomado de NEWBERRY y EINAUDI (1981).

similares a las nuestras ($X_{CO_2}=0.1$, $pH=5$ y $mCa^{2+}=0.01$, $P=0.5$ kb) la scheelita puede precipitar de una disolución, en la que el W aparece preferentemente en forma de H_2WO_4 , HWO_4^- y $NaHWO_4$, exclusivamente entre los 400 y 300°C (la solubilidad baja de 3000 a 900 ppm), ya que la solubilidad disminuye con el aumento de temperatura (FIG.104). Estas altas concentraciones de W en los fluidos hidrotermales son acordes con los análisis de inclusiones fluidas realizados por RANKIN (1985) en Costabona (hasta 150 ppm W). La existencia de solo un pequeño salto en la solubilidad explica, según estos autores, porqué los skarns con W son muy raros en ambientes epizionales. Las solubilidades calculadas por estos autores son muy superiores a las estimadas por HIGGINS (1985, 1.5 ppm entre 350 y 300°C); sin embargo este autor estudia el efecto del pH, demostrando que el incremento de éste es muy eficaz para precipitar la scheelita (el incremento de una unidad en el pH baja la solubilidad a 0.5 ppm), factor no considerado por NEWBERRY y EINAUDI (1981). La influencia de la salinidad parece ser también muy importante (HENDERSON y MANNING, 1984) pero no existen datos al respecto.

Estas conclusiones explican porqué en Almadenes el W solo aparece en las etapas de menor temperatura del skarn (clorititas y en menor grado skarn anfibolítico) y presenta un carácter muy independiente del resto de la mineralización. Solo este descenso de la solubilidad a baja temperatura (o un incremento brusco del contenido en W del fluido) es capaz de hacerla precipitar sólo en esta etapa, aun a partir de fluidos muy ricos en W (hasta 3000 ppm). Sin embargo, a mayores presiones (entre 1.5 y 2 kb., e.g., Costabona, GUY, 1979, Carro del Diablo, CASQUET y TORNOS, 1984) aparecen dos generaciones de scheelita, una de alta temperatura (>450°C) y otra de baja temperatura, separadas por un máximo de solubilidad, lo que concuerda con los datos de FOSTER (1977) y NEWBERRY y EINAUDI (1981).

VII.6.6.- Transporte y precipitación de otros metales

La solubilidad del Pb en equilibrio con galena se ha

	A	B	C	D	E	F	%PRECIPITACION
<hr/>							
* Pb *							
%PbCl ⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	A ==> B = 99%
%PbCl ₂	99.7	93.4	36.5	41.6	36.1	36.1	A ==> C = ???
%PbCl ₃ ⁻			63.4	57.7	62.8	62.7	C ==> D = 99%
%Pb(HS) ₂	0.0	3.5	0.0	0.1	0.1	1.1	A ==> E = ???
%Pb(H ₂ S) ₂			0.0	0.0	0.0	0.0	C ==> E = 99%
%Pb ²⁺	0.2	1.8	0.1	0.6	0.8	0.1	C ==> F = 99%
%PbCO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
%Pb(OH) ⁺	0.1	1.3	0.0	0.1	0.1	0.0	
m Pb	3.74e-3	3.66e-6	9.46e-3	2.49e-5	1.02e-5	9.73e-6	
Total ppm	775	0.76	1960	5.18	2.11	2.01	
<hr/>							
* Au *							
%Au(HS) ₂ ⁻	2.9	75.2	0.5	15.4	32.5	13.2	A ==> B = 94%
%HAu(HS) ₂	97.1	24.8	99.4	84.5	67.4	86.8	A ==> C = 16%
%AuCl ₂ ⁻			0.1	0.1	0.1	0.0	C ==> D = 92%
%Au ⁺			0.0	0.0	0.0	0.0	A ==> E = 97%
							C ==> E = 96%
m Au	1.34e-7	6.25e-9	1.56e-7	1.21e-8	4.78e-9	2.31e-7	C ==> F = DIS.
Total ppm	0.026	0.001	0.031	0.002	0.0001	0.045	
<hr/>							
* Ag *							
%HAg(HS) ₂	100.0	100.0	0.1	0.1	0.1	1.6	A ==> B = 96%
%Ag ⁺			0.0	0.0	0.0	0.0	A ==> C = ???
%AgCl			2.3	2.9	2.3	2.3	C ==> D = 95%
%AgCl ₂ ⁻			97.6	97.0	97.6	96.1	C ==> E = 98%
							C ==> F = 96%
m Ag	2.19e-7	7.89e-9	7.56e-4	3.66e-5	1.79e-5	3.23e-5	
Total ppm	0.023	0.0009	81.5	3.94	1.93	3.49	
<hr/>							
* Sb *							
%Sb(OH) ₃ ⁻	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	A ==> B = DIS
m Sb	1.56e-3	4.33e-2	1.16e-3	1.89e-2	4.06e-2	1.19e-3	A ==> C = 26%
Total ppm	190	527	142	2305	4944	145	C ==> D = DIS
							A ==> D = DIS
							C ==> E = DIS
							C ==> F = DIS

CUADRO XXXVII.- Solubilidad del Pb, Au, Ag y Sb en equilibrio con galena, oro nativo, argentita y antimonita, respectivamente, y proporción en % peso de los distintos complejos en las condiciones medias de la alteración ácida sobre granitos (A, C), skarn de baja temperatura (B y D) y clorititas (E y F) de Almadenes definidas en el CUADRO XXXV. Los datos en blanco indican que no existen constantes termodinámicas sobre el complejo a esa temperatura. % de precipitación refleja el % del metal precipitado en condiciones de saturación entre dos tipos de alteración como combinación de enfriamiento, oxidación o incremento de pH. DIS indica que existe disolución.

calculado mediante las constantes de equilibrio de BARNES (1979), HENLEY et al. (1984) y SEWARD y BARNES (1987). Al igual que en el caso del Zn, dominan los complejos clorurados, con una proporción:



y el Pb precipita preferentemente por una basificación del fluido. Así, una disolución saturada en equilibrio con el granito hidrotermalizado al reaccionar con el skarn puede precipitar hasta casi 2000 mgr./lt a 300°C (FIG.100 y 101 y CUADRO XXXVII). Estas solubilidades son superiores a estimadas por BARNES (1979), que indica para las disoluciones hidrotermales una capacidad de transporte entre 9 y 100 de ppm Pb. Los cálculos realizados indican solubilidades más bajas que a 300°C debido a la falta de datos termodinámicos del PbCl_3 , que es el de mayor capacidad de transporte. La ausencia de cantidades significativas de Pb en la mineralización en contraste con el Zn, al que es termodinámicamente muy similar, lo interpretamos como debido a la poca cantidad de éste en el fluido.

Los datos sobre el Au (como Au^+) se basan en los cálculos de SEWARD y BARNES (1987) y AHMAD et al. (1987). Los complejos que se forman son



sobre todo a bajas salinidades. El $\text{HAu}(\text{HS})_2$ predomina en los ambientes reductores (CUADRO XXXVII), mientras que el $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ se forma en condiciones intermedias. Su solubilidad depende bastante de la temperatura, sobre todo por debajo de los 250°, mientras que la deposición a mayor temperatura está condicionada por la composición de la disolución. Así, en las FIG.100 y 101 se observa que el Au precipita de una manera irregular, bien por reducción, bien por oxidación, aunque es la combinación de la

oxidación e incremento del pH el mecanismo más eficaz (KRUPP y SEWARD, 1988). Aunque en condiciones muy ácidas pueden llegar a transportarse hasta algunas ppm de Au, éste es generalmente muy insoluble. Los cálculos realizados indican que en el skarn de Almadenes se podría depositar entre el 92 y 97% del Au de la disolución saturada, esto es aprox. 0.025 mg/lt. La ausencia de éste en la mineralización, por lo tanto, parece deberse a la poca cantidad de Au en el fluido (<0.001 ppm).

Las constantes de equilibrio para la Ag en equilibrio con argentita se han basado en los datos de BARNES (1979), AHMAD et al. (1987) y WOOD et al. (1987). Por encima de los 100°C, la solubilidad de la Ag está muy poco influenciada por la temperatura (BARNES, 1979, SEWARD y BARNES, 1987). Presenta un comportamiento muy similar al del Pb y Zn, a los que se asocia comunmente, aunque también puede precipitar de una manera más independiente o ligada al Au por cambios redox (FIG.100 y 101). La plata presenta un comportamiento distinto al Au, ya que los cloruros son los ligandos dominantes a 300° (AgCl₂ fundamentalmente) y es probable que también lo sean a 350°C, aunque el HAg(HS)₂ ha sido interpretado, por analogía con el Au, como el complejo más importante de la Ag por WOOD et al. (1987); sin embargo, en nuestro caso los datos obtenidos indican que la proporción de éste es muy baja, ya que no supera el 5% a 300°C (CUADRO XXXVII).

El Hg es muy soluble como en estas disoluciones y su precipitación está muy condicionada por la temperatura y acidez (TORNOS y LOCUTURA, 1988). Al igual que en el caso del Au, su ausencia en la mineralización solo puede interpretarse como debida a la poca cantidad de Hg en los fluidos (<1 ppm)

El Sb en equilibrio con antimonita aparece en este rango de pH como Sb(OH)₃ (WOOD et al., 1987), y puede alcanzar concentraciones de hasta 5200 ppm a pH 6, donde es más soluble que a pH ácidos (141-527 ppm). Este comportamiento explica lo raro que es el antimonio en procesos de skarn, formados en un rango de pH y fO₂ intermedios.

VIII.- CONCLUSIONES SOBRE LA MINERALIZACION DE CERRO DE ALMADENES.

La mineralización de Cerro de Almadenes es fruto de la alteración metasomática de mármoles, granitos y gneises por disoluciones hidrotermales perigraníticas durante la época tardihercínica. La evolución del proceso es muy compleja y está condicionada por la superposición de eventos tectónicos en una banda de cizalla canalizada, en este sector, a favor de mármoles dolomíticos, y limitada a ambos lados por granitoides y gneises. Estos granitoides son anteriores al proceso hidrotermal y no guardan relación genética con el mismo; la fuente probable de los fluidos que circulan por la cizalla se discute en la Tercera Parte. Finalmente, en la zona existen dos generaciones de diques diabásicos, con direcciones E-W y N-S.

La alteración hidrotermal es posterior a la tectónica dúctil hercínica y es correlacionable, en su mayor parte, con la evolución de la fracturación dúctil-frágil tardihercínica del Sistema Central. Esta alteración se divide en dos grandes episodios; un primer proceso hidrotermal, desconectado de estructuras mayores (etapa 0), y otro posterior, fruto de la reactivación del sistema hidrotermal a más baja temperatura por efecto de la zona de cizalla (etapas 1 a 3). El desarrollo de las diversas facies siempre es muy irregular y condicionado por la tectónica (FIG.7).

Los fluidos que intervienen en la formación de estas rocas hidrotermales son muy monótonos; son disoluciones hiposalinas (menos de 8% NaCl equivalente), muy pobres en CO₂ (XCO₂ menor de 0.05) y HF (fHF, $10^{-2.7}$ a $10^{-1.67}$); la proporción de ES es relativamente elevada (entre 0.004 y 0.01 m), fundamentalmente como H₂S. Existe una disminución progresiva de la temperatura y presión de fluidos del ambiente de mineralización, desde los 500 a los 200°C y desde de 1 Kb. a cerca de la curva L-V, respectivamente; la mayor intensidad de la alteración

PI Ph T XC02 XH01 logf02 logf52 pH logfMP m25
(kb.) (C)

SKARN ALTA TEMPERATURA	1	1	500	0.05	0.01	-24.7 a -23.7	<-7.1	<7		
- Skarn Actinol						<-24.9	-12.0 a -11.2			
- Skarn McSpn+Graf						(-25)	(-12)			
SKARN INTERMEDIO Y	1	0.5	400	0.01	0.01	-28.8 a -28.0	-7.8 a -3.9			
EPISOTITICO										
SKARN AMPHIBOLITICO	1	0.5	350	0.01	0.01	-28.8 a -27.7	-8.0 a -7.5	(6)	-2.74 a	0.01
- Skarn amphibolitico						-31.4 a -30.5	-12.9 a -11.0		-1.87	(10.7)
- Skarn Olivitico						-27.3	-8.5 a -7.4			
- Skarn Oxidado						(-28)	(-8)			
SKARN EPIDOTA + CLORITA	0.5	L-V	300	0.01	0.01			>5.6		0.004
- Epidotitas						-31.2 a -30.5	-10.0 a -9.3	(5.5)		(17.8 a
- Skarn epidota+cloritico						(-31.2)	(-9.5)			38.1)
- Cloritico sobre skarn II						-32.3 a -31.2	-10.2 a -9.5	(6)		
						(-31.5)	(-10)			

.....
5.01-6.5
(6)

EPISIDEMITA	1	0.5	400	0.01	0.01					
ALTERACION HIDROTHERMAL	1	0.5	350	0.01	0.01	-28.5 a -28.5	-9.5 a -7	3.4 a 5.2	-3.4 a	0.01
Y SILICIFICACION						(-28)	(-7)	(4)	-2.4	(89.9)
CLORITITA SOBRE GRANITO I	0.5	L-V	300	0.01	0.01	-35.1 a -32.9	-10 a -9.5	3.5 a 5.7	-3.3 a	0.004
						(-32.5)	(-9.6)	(5.3)	-2.1	(89.1)

CUADRO XXVIII.- Condiciones termodinámicas medias de alteración hidrotermal en los granitos y Serie Verde de Almadenes en base a los datos de inclusiones fluidas y paragénesis mineral. Los datos de fO₂, fS₂ y pH entre paréntesis son los valores medios utilizados para los cálculos termodinámicos; en el caso de la aMS reflejan la fracción molar de H₂S como especie acuosa característica de ambiente reductor.

hidrotermal se produce entre los 300 y 350°C, correspondiente a las etapas II y III.

Los fluidos hidrotermales que circulan por las rocas graníticas muestran un desequilibrio con el tampón cuarzo - moscovita - feldespatos, que se manifiesta en la aparición de fenómenos de alcalinización en la etapa I (episienitas) y una alteración ácida (pH cercano a 4) durante las etapas II y III. Dentro de los skarns existe una evolución progresiva desde los pH cercanos a 7 del skarn de alta temperatura hasta el pH cercano a 5.5 en la etapa III. En ésta última, la presencia de clorititas tanto sobre el granito como sobre el skarn, sugiere que los fluidos se han equilibrado en ambos conjuntos.

- La etapa de alta temperatura (Etapa 0) produce un skarn granatopiroxenítico, formado por granate andradítico, localmente muy rico en Sn, que es sustituido por un skarn piroxenítico con hedembergita, algo de grafito y abundante esfalerita.

Este se ha formado a temperaturas relativamente altas (400-500°C), en un ambiente epizonal, con 1 kb. de presión litostática (similar a la hidrostática) y en un régimen de fO_2 que evoluciona a tipos progresivamente más reductores, desde por encima del tampón Py-Po-Mt a incluso por debajo del tampón QFM (FIG.105); la fugacidad de azufre se mantiene muy baja durante toda esta etapa (CUADRO XXXVIII).

La evolución de este skarn lleva asociado un incremento en la actividad del Al, Mn y Mg, que se manifiesta en la mayor proporción de molécula de johansenita y diopsido en los piroxenos y de grossularia en el granate; en los granates no existe tendencia al enriquecimiento en Mn. Los piroxenos muestran un mayor enriquecimiento en Mn en los tipos mineralizados que en los estériles.

Este skarn de alta temperatura aparece exclusivamente como

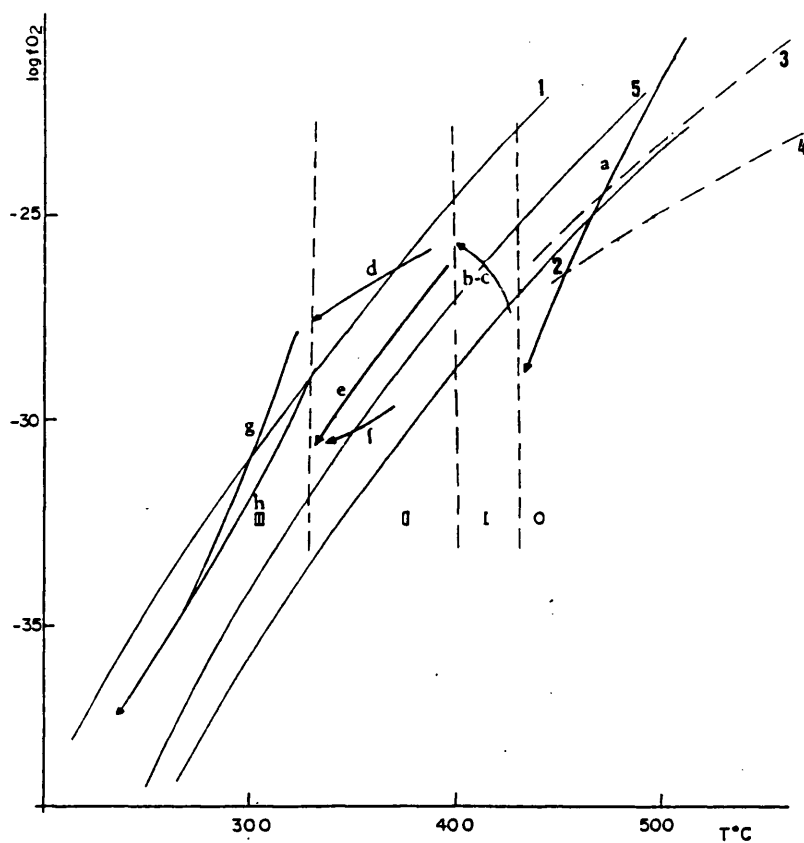


FIG.105.- Esquema resumen de la evolución de la fO_2 con la temperatura durante la formación del skarn. (1) Tampón HM (2) Tampón QFM (3) $Hd+O_2 = Ad+Mt+Q$ (4) CCO_2 para $XCO_2 = 0.05$ (5) $Py+Mt = Po+O_2$ (tampón Py-Mt-Po). Cada etapa tectónica lleva asociada una variación en las condiciones fisicoquímicas del medio. (a) Skarn de alta temperatura. (b) Skarn intermedio (c) Skarn epidotítico. (d) y (g) Skarn de epidota+clorita. (e) Skarn anfibólico. (f) skarn ilvaítico. (h) Cloritita II.

lentejones relictos por efecto de la superposición de etapas hidrotermales posteriores. Está desconectado genéticamente del resto de la alteración hidrotermal, ya imbricada con el desarrollo de la zona de cizalla.

- Una etapa de temperatura intermedia (Etapa I). En las rocas graníticas consiste en una *episienitización* de las mismas controlada por fracturas de dirección 90-100°. En la Serie Verde esta etapa se manifiesta probablemente por la aparición de un *skarn intermedio*, formado por grossularia, diopsido, idocrasa y epidota, y por otro en el que domina la epidota (*skarn epidotítico*).

Las *episienitas* son fruto de la desilicificación hidrotermal de los granitos en un intervalo de 385-400°C a presiones hidrostáticas de 0.3 a 0.5 kb., y 1 kb. de presión litostática.

El *skarn intermedio* supone un cambio en las condiciones de formación con respecto al de alta temperatura, con aparición de granates y piroxenos ricos en Al y Mg respectivamente; los contenidos en Mn son característicamente bajos durante la mayor parte del *skarn intermedio*, aunque los granates más tardíos muestran un fuerte enriquecimiento en molécula *espeartínica*. La simpleza de las *paragénesis* no permite definir la evolución de este *skarn*; parece haberse formado entre 350 y 450°C, en condiciones ligeramente más oxidantes que el de alta temperatura, entre los tampones QFM y NNO; el *skarn epidotítico* es de condiciones algo más oxidantes que el intermedio.

- La Etapa II es sincrónica con el desarrollo de una cizalla dúctil-frágil que evoluciona en el tiempo desde normal direccional (sinistral en su conjunto) a normal, con dirección global de 110-120° y buzamiento de unos 45°SW. La cizalla produce una intensa deformación en la Serie Verde y granitos, llegando a generar dos bandas de *ultramilonitas*, una en el

interior de la primera y otra en el contacto con los granitos. Tanto dentro de la Serie Verde como de las rocas graníticas aparecen unas brechas hidrotermales tardías, que cortan a todas las litologías previas.

Sobre los granitos se produce una intensa tectonización dúctil-frágil, con desarrollo de protocataclasitas a ultramilonitas. A esta deformación se asocia una alteración hidrotermal ácida (pH cercano a 4), con destrucción de feldespatos y biotitas y cristalización de sericitas y cloritas; este proceso culmina con la formación tardía de un granito silicificado, con cuarzo, sericita, clorita y almandino.

En las zonas más internas o deformadas de la Serie Verde se forma un skarn anfibolítico, directamente imbricado con la deformación. Está compuesto por actinolita - tremolita, junto con cuarzo, epidota y minerales metálicos; localmente aparecen unas subfacies con biotita o ilvaíta. El grueso de la mineralización del yacimiento está ligada a este skarn anfibolítico, estando compuesta por magnetita, esfalerita, calcopirita, casiterita y sulfosales de Bi-Pb-Cu-Ag; la scheelita es más escasa.

En las zonas más externas, en contacto con los gneises, se desarrolla un skarn de epidota y clorita, con una mineralización de pirita, esfalerita y calcopirita. Finalmente, existe un skarn oxidado, de desarrollo muy local, caracterizado por la presencia de hematites, junto con la epidota, anfíboles y clorita.

El skarn anfibolítico se desarrolla a temperaturas entre 310 y 375°C, con presiones hidrostáticas entre 0.2 y 0.6 kb para presiones litostáticas cercanas a 1 kb. La fugacidad de oxígeno es intermedia entre los tampones Py-Mt-Hm y HM, mientras que la de azufre está controlada por el equilibrio Py-Mt. Localmente existen facies residuales desarrolladas a

fO_2 y fS_2 sensiblemente más bajas, como es el caso del skarn ilvaítico.

La alteración de las rocas ígneas se produce entre 250 y 370°C, a presiones similares a las de la Serie Verde, aunque con fugacidades de oxígeno más bajas y de azufre algo más altas que en ésta.

La formación tardía de las brechas, tanto sobre el granito como sobre la Serie Verde, está ligada a fenómenos de ebullición del sistema hidrotermal.

- La Etapa III corresponde a una nueva fase de reajuste tectónico, que no tiene equivalente regional, con desarrollo de una fracturación distensiva de tipo normal de comportamiento más frágil. La alteración hidrotermal se restringe al contacto entre los granitos y la Serie Verde, donde se localiza el movimiento, produciendo una cloritización masiva sobre ambas litologías. Estas clorititas están formadas por clorita y cuarzo y en menor proporción sericita; las desarrolladas sobre la Serie Verde tienen minerales cálcicos (epidota, anfíbol) y una mayor proporción de mineralización. Esta última está formada por los mismos minerales que el skarn anfibolítico, pero la proporción de scheelita es sensiblemente superior.

En el contacto gneises - Serie Verde se desarrolla un skarn de epidota y clorita, continuación del ligado a la etapa II. Finalmente, dentro de las bandas episieníticas se forman clorititas masivas y estériles, formadas por clorita con algo de sericita.

La formación de las clorititas y skarn de epidota + clorita parece ligada a fenómenos de ebullición en un rango de temperaturas entre 250 y 340°C a lo largo de la curva líquido-vapor y en condiciones de fO_2 y fS_2 definidas por el tampón clorita - pirita - magnetita. La presencia de fenómenos

de ebullición implica una fuerte erosión desde la instauración del sistema hidrotermal a la formación de estas rocas (presión litostática entre 0.3 y 0.6 kb.). El menor pH de las rocas situadas en la zona más externa de la Serie Verde hace que éstas se formen a una menor fO_2 y mayor fS_2 que las situadas en las zonas más internas de ésta; este fenómeno se traduce en la formación de pirita y estannina a costa de la magnetita y casiterita.

- Dentro de la Etapa tardía IV se han englobado procesos hidrotermales desarrollados a temperaturas por debajo de los 250°C. A ésta se asocian filones de cuarzo epitermal, que aparecen relacionados con fracturas dextrales de dirección NNE-SSW. Dentro de la zona mineralizada esta etapa se manifiesta por la retrogradación de minerales del skarn a cuarzo, calcita y arcillas y el desarrollo de pequeñas venas de cuarzo, fluorita, barita y calcita con removilización local de metálicos. Asimismo, existe una sustitución de los mármoles por sílice microcristalina.

Coetáneo con las etapas de alteración sobre los mármoles y el granito tiene lugar un metasomatismo sobre los paragneises félicos y ortogneises, que muestran una evolución muy variable con formación de periskarns y alteraciones de tipo ácido, llegando estas últimas a formar silicificaciones similares a las desarrolladas sobre el granito.

La reacción del fluido con los mármoles tiene una evolución muy variada, pero en general, existe un aporte casi continuo de Fe y en menor grado Si, Al y Mn. En las rocas graníticas la evolución metasomática es menos compleja, con un lavado inicial durante la episienitización de la sílice, K, Mg y Fe y un aporte de Na. La etapa II implica un aporte de Fe, Mg y en los últimos estadios Si (granito silicificado), Ca y Mg (ultramilonita); esto último probablemente por interacción con la Serie Verde. La cloritización tardía supone un aporte masivo de Fe. La diferencia de comportamiento entre ambas litologías para una

única composición de fluidos está motivada exclusivamente por el pH y la mineralogía del protolito; la composición final de las clorititas está totalmente controlada por la composición del fluido.

Los metales son transportados en forma de diversos complejos metálicos; complejos clorurados de Zn, Pb, Cu y Sn, complejos (OH) de Sn y tiosulfuros del Cu. El mecanismo fundamental de precipitación del Zn y Cu es el incremento del pH producido en las disoluciones al interaccionar con la Serie Verde, que produce un paso del H_2S a ΣSO_4^{2-} y una desestabilización de los complejos. En el caso del Sn la precipitación está ligada a la combinación de enfriamiento, oxidación y basificación; la poca capacidad de transporte de éste a bajas temperaturas hace pensar que el Sn presente en la mineralización proviene en parte de la destrucción del skarn de alta temperatura. El W muestra un comportamiento geoquímico independiente y su precipitación parece ligada al incremento de la $a\text{Ca}^{2+}/a\text{H}^{+2}$ y pH del fluido, que desestabiliza los complejos H_2WO_4 , HWO_4^- y NaHWO_4 ; la ausencia de éste en las etapas 0, I y II de formación del skarn es debida a su ausencia en los fluidos hidrotermales. Asimismo, la poca cantidad de Pb, Ag, Au y Hg en la mineralización puede ser explicada por la poca cantidad de éstos en los fluidos, ya que se dan condiciones preferentes de precipitación; la falta de Sb es debida probablemente a que los mecanismos de precipitación en Almadenes no son suficientes como para precipitarlos. La ausencia de mineralización metálica en las rocas graníticas alteradas es debida probablemente al pequeño cambio de pH que experimenta el fluido en contacto con las mismas. Los estudios termodinámicos realizados muestran la alta capacidad de transporte de estas disoluciones hiposalinas.

La composición de estos fluidos que circulan por la zona de cizalla es muy similar a la de sistemas geotérmicos actuales, cuya composición tiende a equilibrarse progresivamente con tampones característicos de sistemas hidrotermales (e.g. GIGGENBACH, 1988, 1980, MICHARD, 1985, DRUMMOND y OHMOTO, 1985).

La reacción de estos fluidos con unos protolitos produce unos gradientes composicionales y un zonado metasomático; la composición final de la roca parece estar totalmente definida por la del fluido (clorititas I sobre el granito y II sobre el skarn).

VINDEL (1980) y BARBIER (1986), entre otros, han propuesto la existencia de una mineralización previa volcanosedimentaria de Cu-Zn-Fe e intercalada entre los mármoles, que ha sido removilizada y superpuesta por una perigranítica de W-Sn. Ambos se basan en la presencia de posibles niveles con componente volcánica intercalados entre los mármoles y paragneises félicos (brechas, rocas volcánicas básicas, anfibolitas...), que por otro lado no han sido descritas en ningún otro punto del Sistema Central Español. Las únicas mineralizaciones estratoligadas del Sistema Central Español parecen ser las concentraciones de Fe-Cu citadas por CASQUET y FERNANDEZ CASALS (1981) en las anfibolitas de Piñuecar, situadas muy lejos y en distinto nivel estratigráfico que éstas. Los datos de tipo geológico indican que las rocas descritas son de tipo tectónico o hidrotermal y claramente posteriores a los granitos, por lo que no se puede invocar estos argumentos como base para una mineralización de influencia volcánica. Los datos expuestos en los apartados de petrografía (cap.III) y de aspectos termodinámicos (VII), así como los se discuten en la Tercera Parte (III.4.2) indican que una actividad hidrotermal perigranítica es suficiente para explicar todas las litologías y mineralizaciones del área, y no es necesario invocar a mecanismos previos de preconcentración para explicar la mineralización de Almadenes; un circuito hidrotermal de larga duración puede hacer precipitar una mineralización de estas características en un ambiente apropiado.

El skarn de Almadenes presenta unas características lo suficientemente complejas como para no ser clasificable dentro de los esquemas definidos por EINAUDI et al. (1981), EINAUDI y BURT (1982) o MEINERT (1983). Únicamente se parece al skarn

polimetálico de Darwin (NEWBERRY, 1987), con asociación similar (Pb-Zn-Ag-W-Cu-Au) al de Almadenes; sin embargo, este skarn es fruto de la superposición de distintas intrusiones y sistemas hidrotermales asociados, fenómeno no observado en Almadenes.

A efectos tipológicos sus rasgos principales son:

- Los piroxenos y granates tienen composiciones y tendencias similares a los de los skarns de Zn-Pb y W, con evoluciones hacia términos menos ricos en Fe y más ricos en Mn. Los del skarn intermedio son más complejos, ya que los piroxenos tienen evoluciones de tipo Cu o Fe, mientras que los granates las tienen de W o Zn, con enriquecimiento progresivo en Mn (FIG.33 y 36).
- La asociación hedembergita - andradita no es típica de skarns con W.
- La composición de los anfíboles corresponde bien a los de los skarns de Zn-Pb.
- La presencia de ilvaíta en el skarn anfibolítico es un hecho propio de los skarn de Zn-Pb o Fe, nunca W o Sn.
- El granito de Navalcubilla, al que parece asociarse la mineralización (Tercera Parte), es mucho más ácido (74%SiO₂) que los tipos medios definidos por MEINERT (1983) para skarns de Zn (X=66%SiO₂) y W (X=69%SiO₂), pero es bastante similar a ligados a skarns con Sn (75-78%SiO₂).
- Los altos contenidos en Zn y Mn, así como la relación con disoluciones hiposalinas y pobres en CO₂, del skarn de alta temperatura, son fenómenos característicos de los skarns distales de Zn-Pb.
- La asociación geoquímica con Zn y Sn en el de alta temperatura, Sn-Cu-Zn (Bi-Pb-Ag) en el anfibólico y Sn-Cu-Zn-W (Bi-Pb-Ag) en las clorititas, así como el bajo contenido en Pb de todo el skarn no concuerdan con ninguna tipología descrita.
- El skarn evoluciona desde los tipos reductores de NEWBERRY (1983), con grafito y hedembergita a tipos moderadamente reducidos con granate subcálcico y facies realmente oxidantes, con actinolita, clorita y epidota.

A partir de estos datos, parece que el skarn de Almadenes, y por extensión los skarn cálcicos polimetálicos del Sistema Central Español, parecen corresponder a un tipo distinto de skarn a los descritos hasta el momento. Sus características geológicas y asociaciones geoquímicas, intermedias a los de los skarns de W-(Sn) y Zn-Pb, indican que son los equivalentes distales de los skarns de W-(Sn) que abundan en todo el Macizo Hercínico (CASQUET y TORNOS, 1989).

El desarrollo de esta mineralización es fruto de la intersección de varios metalotectos, tales como:

- Presencia de unos mármoles, como trampa geoquímica de fluidos hidrotermales.
- Intrusión somera de un leucogranito peraluminico mineralizante.
- Superposición de una zona de cizalla que canaliza estos fluidos y aumenta la proporción relativa de alteración retrógrada del skarn y mineralizaciones asociadas.

Esta conjunción de metalotectos es la que ha producido un depósito mineral de características especiales, tanto por su tipología como volumen de mineralización dentro del conjunto metalogénicamente pobre del Sistema Central Español.

SEGUNDA PARTE
OTROS SKARNS EN EL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL

I.- LOCALIZACION Y CLASIFICACION

Aunque el skarn de Almadenes es, desde el punto de vista económico, el más importante del Sistema Central Español, existen otros muchos de menor tamaño pero de indudable interés petrogenético. Aparecen dispersos por todo el Sistema Central, en relación directa con los niveles de mármoles y rocas de silicatos cálcicos y han sido agrupados por sus características geográficas y geológicas en cuatro grupos:

- * Skarn magnésico con Sn-W: Skarn del Carro del Diablo.
- * Skarns cálcicos con W: Skarns de la Laguna de los Pájaros y Artiñuelo
- * Skarns cálcicos con Fe: Skarn de Arroyo Zancado, Valdemartín y La Paradilla.
- * Skarns cálcicos polimetálicos: Skarns de Hondalizas, Revenga y La Cabeza.

y cuyos rasgos generales han sido descritos en TORNOS y CASQUET (1985a y b) y CASQUET y TORNOS (1989); su situación geográfica se muestra en la FIG.3.

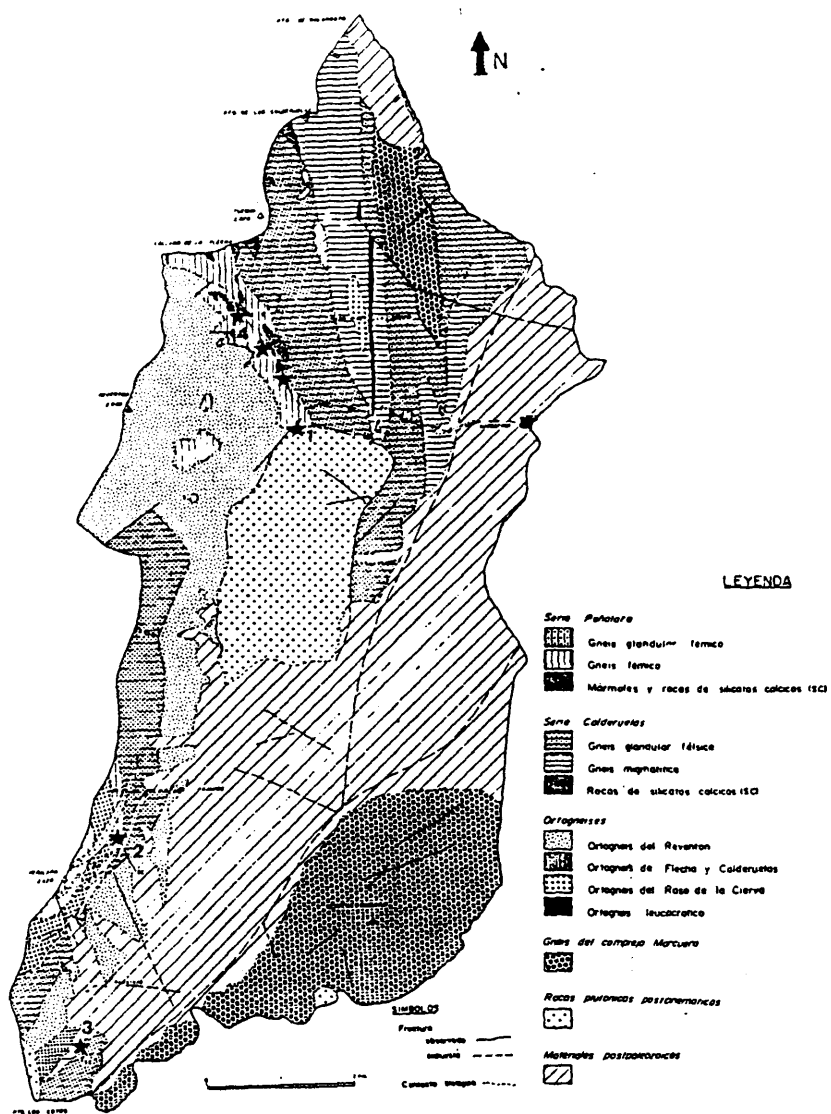


FIG.106.- Esquema geológico del macizo de Peñalara con situación del skarn del Carro del Diablo (1), Pájaros (2), Cotos (3) y Artiñuelo (4). Tomado de TORNOS (1981).

II.- SKARN MAGNESICO DE WOLFRAMIO-ESTAÑO: EL SKARN DEL CARRO DEL DIABLO

II.1.- INTRODUCCION

Se encuentra en la vertiente Este del macizo de Peñalara, a una altura de unos 1550 m. y está cortado por una pista forestal que sale del pueblo de Rascafría. Este skarn, sin labores mineras, ha sido objeto de un trabajo previo (CASQUET y TORNOS, 1984), en el que se basa gran parte de la descripción.

El skarn del Carro del Diablo aparece en un "roof pendant" en el borde NW del stock granítico de Rascafría-El Paular (FIG.106 y 107, TORNOS, 1981, CASQUET y TORNOS, op.ct.). Este "roof pendant" tiene unas dimensiones hectométricas y está formado por ortogneises, paragneises, mármoles y rocas de silicatos cálcicos. El contacto del granito con el encajante metamórfico es subhorizontal en la zona del skarn y corresponde al techo del plutón, mientras que hacia el N este contacto se verticaliza, lo que parece ser debido al comienzo de la pared del éste (FIG.107). En la zona de cúpula se localiza una alteración hidrotermal que ha afectado muy poco al granito (endoskarn), y en mucha mayor medida a los mármoles (skarn magnésico), rocas de silicatos cálcicos (skarn cálcico) y gneises (periskarn); finalmente, otro tipo de alteración hidrotermal que aparece en todo el macizo granítico son las episienitas.

II.2.- CARACTERISTICAS GEOLOGICAS REGIONALES

La sucesión litológica del encajante es compleja y ha sido estudiada en detalle por TORNOS (1981). Consiste en paragneises de distintos tipos con intercalaciones de mármoles y rocas de silicatos cálcicos; en contacto con esta serie aparece un conjunto de gneises glandulares y bandeados migmatíticos con pocas intercalaciones de rocas de silicatos cálcicos, anfibolitas y mármoles (FIG.107 y 108). Finalmente, este conjunto está intruido por ortogneises glandulares y

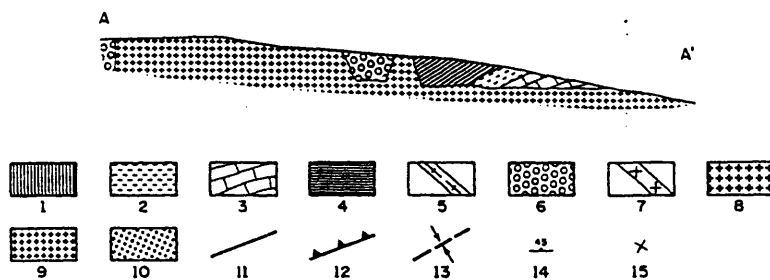
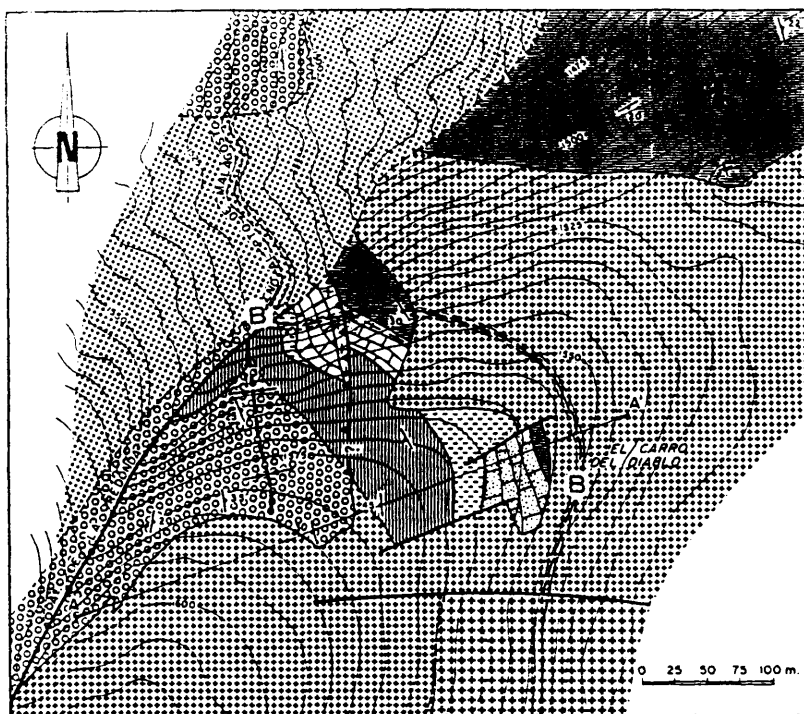


FIG.107- Mapa geológico de detalle del skarn del Carro del Diablo. (1) Paragneises félicos (2) Rocas de silicatos cálcicos (3) Mármol dolomítico (4) Ortogneis glandular, facies Morcuera (5) Leucogneis (6) Ortogneis glandular, facies Reventón (7) Apófisis granítica cataclásica (8) Leucogranitos apicales (9) Adamellititas (10) Recubrimiento postpaleozoico (11) Fracturas (12) Cabalgamiento (13) Sinforma F3 (14) Dirección y buzamiento de capas (15) Capas horizontales. Las zonas punteadas son las de skarnificación. El corte B-B' es el de la pista, dibujado en la FIG.108. Tomado de CASQUET y TORNOS (1984).

leucogneises de carácter peraluminico.

El conjunto está afectado por dos fases tectónicas mayores sinesquistosas y sinmetamórficas de dirección meridiana y otras dos menores, que producen esquistosidades y retrometamorfismo locales. El metamorfismo regional en el sector, previo al emplazamiento del granito, es de alto grado (zona de Fk + Cord + Sill, con unas condiciones máximas estimadas de $780 \pm 50^\circ\text{C}$ a P_1 de 5 kb, TORNOS y CASQUET, 1982), con desarrollo generalizado de migmatización en las litologías apropiadas (Gneises bandeados y glandulares).

En el área, aparte del skarn del Carro del Diablo, existen pocos indicios (TORNOS, 1981, IGME, 1984). Hay algunos skarns con W en el Valle del Artiñuelo y que se describen posteriormente, un indicio filoniano de cuarzo con arsenopirita ($\text{Fe}_{0.34} \text{As}_{0.36} \text{S}_{0.30}$), pirita ($\text{Fe}_{0.33} \text{As}_{0.01} \text{S}_{0.66}$), calcopirita y pirrotina ($\text{Fe}_{0.47} \text{As}_{0.09} \text{S}_{0.52}$) y situado justo en el contacto de los ortogneises con el granito.

II.3.- EL GRANITO Y SUS ALTERACIONES HIDROTERMALES

El granito de Rascafría-El Paular, en contacto con el skarn del Carro del Diablo, ha sido estudiado en detalle por APARICIO et al. (1973). Es un cuerpo de paredes verticales y techo subhorizontal con contactos intrusivos en las rocas metamórficas excepto en el borde este, donde termina contra la falla posthercínica de El Paular (FIG.106). El stock está formado por granitos de grano grueso y en menor grado adamellitas que parecen haber intruido a favor estructuras extensionales de dirección N-S (CASQUET, com.pers.). Tiene una estructura isótropa, aunque en el núcleo aparece una cierta esquistosidad de fractura (APARICIO et al., op.ct.). Corresponde, por lo tanto, al conjunto denominado G4 en la Introducción y pertenece geoquímicamente a los términos evolucionados de una serie con tendencia aluminocafémica a aluminica (BRANDEBOURGUER, 1983).

En la zona próxima al techo y junto al skarn, afloran facies leucograníticas, principalmente de grano fino a medio, y formadas por cuarzo, ortosa, oligoclasa ácida, biotita, andalucita, cordierita y moscovita tardimagmática. Estas parecen pasar de manera gradual a los tipos de grano grueso, indicando una débil zonación cerca del borde. En su interior hay pequeñas masas y nidos de pegmatitas, con cuarzo, albita, moscovita y turmalina. Probablemente también en relación con éstos existen unos diques aplíticos con potencia de hasta 5 m. y algunos km. de longitud que aparecen en la zona de techo del plutón emplazados a favor de la foliación dominante. Finalmente, los leucogranitos muestran una débil alteración hidrotermal deutérica, con sericitización de los feldespatos y andalucita, pinnitización de la cordierita y cloritización de la biotita.

Los datos analíticos del leucogranito (Anal.51 y 52, ANEXO I) indican que éste es una roca muy ácida (74-76% SiO₂) y fuertemente peraluminica (FIG.5). Este granito presenta contenidos elevados de Sn (20 ppm), W (10 ppm) y Nb (10-20 ppm), típicos de granitos próximos a mineralizaciones (LOCUTURA y TORNOS, 1985). Los contenidos en metales base (Zn, Cu y Pb) son también similares a los de los granitos metalogénicamente fértiles del Sistema Central (CASQUET y TORNOS, 1984).

El plutón granítico genera un metamorfismo de contacto, previo al desarrollo del skarn, con formación de andalucita, cordierita y opacos en rocas aluminicas y recristalización de la paragénesis metamórfica en los mármoles.

II.3.1.- Las episienitas

Aparecen en el plutón de Rascafría-El Paular afectando a todos los tipos de granito, aunque son más frecuentes en la zona apical y cercanías del skarn. Son cuerpos cilíndricos o lenticulares de dirección NE-SW y potencia de hasta 5 m. en los que el granito está totalmente hidrotermalizado y transformado en una roca parda, muy porosa y con intensa alteración

supergénica asociada. Como relictos de la roca original se conservan fenocristales de feldespato potásico muy corroídos en una matriz neoformada de albita y agregados fibrosorradiados de clorita. Son característicos los grandes cristales de pirita en los bordes de las cavidades y que están muy retrogradados a geothita.

Al igual que en Almadenes, interpretamos estas episienitas como fruto de la circulación de fluidos hidrotermales a través del granito completamente consolidado. Para la formación de estas episienitas son necesarias presiones hidrostáticas inferiores a los 750 bars, poco compatibles con las de formación del skarn (2-2.5 kb, CASQUET y TORNOS, 1984). Por lo tanto, y en contra de lo que pensábamos anteriormente, las episienitas parecen ser producto de un proceso independiente y probablemente posterior al desarrollo de la mayor parte del skarn, separado de éste por un levantamiento y nueva apertura del sistema hidrotermal.

Para la presión de fluidos mencionada las episienitas se han formado entre los 400°C (límite superior de la solubilidad del cuarzo) y 290°C (en base a la geotermometría de cloritas, WALSH, 1986) con una fO_2 entre $10^{-21.8}$ y $10^{-26.3}$ bars y fS_2 entre 10^{-4} y 10^{-7} bars a 300°C, esto es, en condiciones bastante más oxidantes y sulfuradas que el skarn.

Un hecho a destacar es el pequeño contenido en elementos metálicos de estas episienitas (FIG.113), inferior incluso al del granito, lo que indica que durante la hidrotermalización éstos han sido intensamente lixiviados.

II.3.2.- El endoskarn

En unas pequeñas masas pegmatíticas en contacto directo con los mármoles se ha reconocido recientemente un pequeño endoskarn. Consiste en un reemplazamiento masivo por albita y clinopiroxeno con abundante esfena y apatito. Esta roca está

atravesada por venas de granate y clinopiroxeno (COLLADO et alt., 1987).

II.4.- LOS MÁRMOL Y EL EXOSKARN

Los mármoles regionales son dolomíticos y presentan asociaciones minerales típicas de metamorfismo de alto grado con calcita, dolomita, clinohumita, forsterita, flogopita, espinela y magnetita muy accesoria (TORNOS, 1981). Localmente los silicatos y óxidos están englobados en gruesos cristales de carbonato, fruto probable de la recrystalización durante el metamorfismo de contacto, que no desestabiliza la paragénesis regional. El carácter dolomítico de estos mármoles hace que el skarn desarrollado presente una mineralogía típicamente magnésica, ya que el Mg se comporta como inerte y determina la composición de éste (ZHARIKOV, 1970, EINAUDI et alt., 1981).

El skarn presenta un control estructural claro y en él se pueden distinguir dos tipos, laminar y en venas; el contacto de ambos con los mármoles es siempre muy neto.

II.4.1.- Aspectos estructurales del skarn. Control tectónico.

Los distintos tipos de skarn parecen estar relacionados con una sucesión de episodios de fracturación que condicionan un desarrollo irregular y complejo de cada una de las asociaciones. El análisis estructural realizado indica que la alteración metasomática sigue planos independientes de la estratificación (FIG.109). Mientras el skarn en venas aparece con direcciones muy variables, el skarn laminar sigue una única dirección de 70° con buzamientos subverticales al SW, por lo que es prácticamente perpendicular a la estratificación.

Las direcciones del skarn en venas y la del skarn laminar coinciden con el sistema de fracturas y diaclasas mejor definido en el granito y encajante reconocido por APARICIO et alt. (1973).

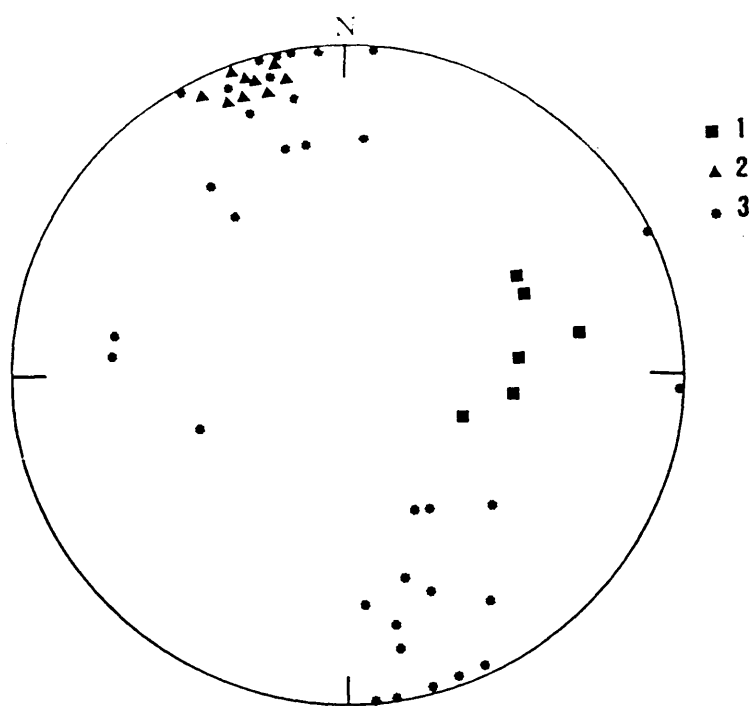


FIG.109.- Proyección estereográfica equiangular de los planos principales del skarn del Carro del Diablo. (1) Estratificación de los mármoles (So) (2) Skarn laminar (3) Skarn en venas.

El análisis estructural mediante el método de RECHES (1983) muestra (FIG.109) que ambos tipos de skarn están desarrollados sobre planos ligados a un proceso distensivo, relacionado probablemente con el emplazamiento del plutón. Mientras que el skarn laminar sigue los planos más tempranos, el skarn en venas, más tardío, se instala a favor de todos los planos de tensión. Estas direcciones se reflejan también en las fallas cartografiadas (FIG.107).

II.4.2.- El skarn laminar

Aflora casi exclusivamente en una banda neta de dirección 70° y 2-3 m. de potencia que es paralela a la falla Sur del contacto con el granito. Su desarrollo, al menos durante la etapa temprana, es previo al del skarn en venas, ya que es cortado por éste.

Está formado por una alternancia rítmica de venillas oscuras subparalelas, potencia milimétrica (1-2 mm.) y muy continuas (varios metros) que dejan entre sí capas más claras y ricas en carbonato de hasta 1 cm. de grosor; estas últimas corresponden a relictos del mármol fuertemente transformado en la banda de alteración (calcífiro). En detalle se puede observar cierta sinuosidad, con bifurcaciones y anastomasamientos a lo largo de su trazado.

El calcífiro consiste en un agregado de gruesos cristales de calcita con abundante fluoborita (EDAX, 2.7% SiO₂, 0.4% Al₂O₃, 48.7% MgO) en intercrecimientos simplectíticos o como prismas aislados o en disposición radiada. En este calcífiro existen proporciones muy variables de condrodita (5.41% F, Anal.1, ANEXO II) en agregados incoloros, forsterita (<1% FeO), flogopita y algo de espinela verde (<1% Fe₂O₃) relictos del mármol original y muy retrogradada a clorita. La variación en las proporciones de los minerales a lo largo de una misma capa carbonatada parece debida a cambios composicionales en la roca original, cuya estratificación es cortada casi perpendicularmente por el skarn.

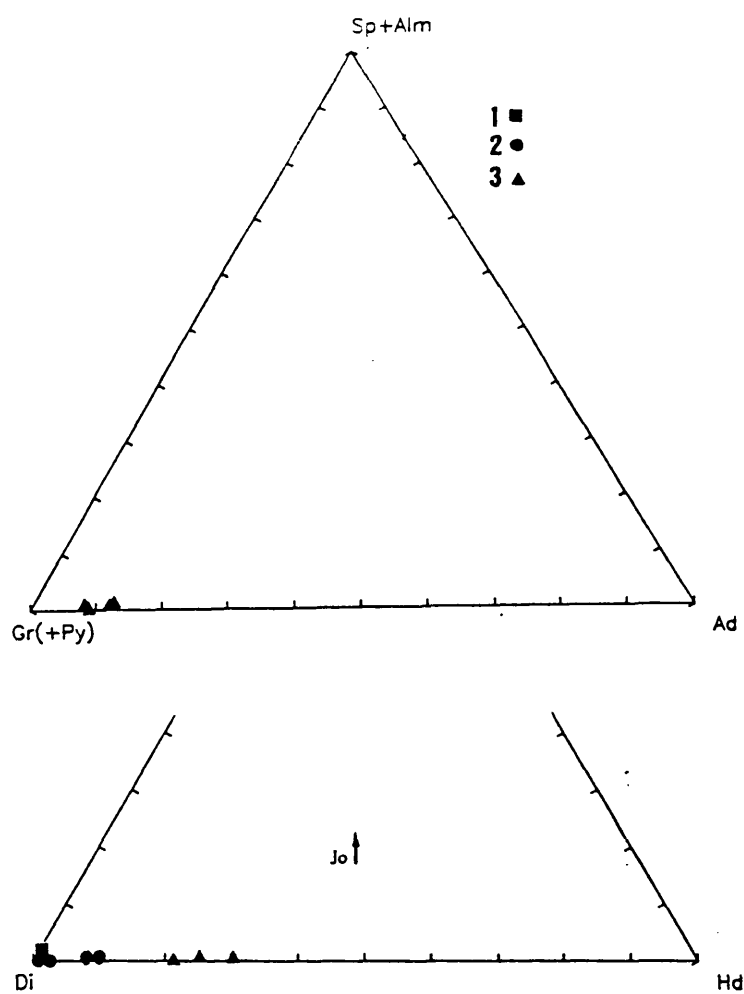


FIG.110.- Composición de los granates y piroxenos del skarn del Carro del Diablo y skarns cálcicos con W (Artiñuelo y Cotos). (1) Skarn en venas Carro del Diablo (2) Skarns de Cotos (3) Skarns de Artiñuelo y Pájaros.

El reemplazamiento tardío del calcifiro es raro, observándose solo localmente una sustitución de la condrodita por otra más rica en hierro y algo de clinocloro a costa de la condrodita y flogopita.

Las vénulas milimétricas presentan una mineralogía muy compleja que hemos separado en cuatro grupos sucesivos en el tiempo:

- Venas de clinopiroxeno (diopsido) con flogopita accesoria.
- Venas de condrodita incolora con flogopita y grafito diseminado.
- Venas de reemplazamiento tardío que cortan a las anteriores definiendo una microzonación transversal. Están formadas por una flogopita masiva (glimmerita, anal.49, ANEXO II), condrodita amarillenta (anal.2-3, ANEXO II), clintonita en haces radiados (Anal.1, ANEXO II) y minerales metálicos. Estos son scheelita alotriomorfa de 1-2 mm. de tamaño, casiterita idiomorfa, loellingita, arsenopirita (Anal.1-3, ANEXO II), pirrotina, esfalerita y calcopirita (Anal.18, ANEXO II). La loellingita aparece exclusivamente en el núcleo de cristales idiomorfos variablemente cataclasíticos de arsenopirita, la pirrotina aparece en granos alotriomorfos en el exterior de los mismos y la calcopirita y esfalerita parecen algo más tardías y se encuentran diseminadas por la roca.
- Cloritización irregular de los minerales anteriores, aunque localmente la clorita (clinocloro, anal.125, ANEXO II) forma venas independientes.
- Venillas tardías de fluorita.

Esta morfología rítmica del skarn laminar es típica en skarns con W-Sn-F (Moina, Tasmania, KWAK y ASKINS, 1981, Lost River, Alaska, DOBSON, 1982, Mount Read, GOWER et al., 1985) con periodos largos de funcionamiento (ALEKSANDROV, 1985) y su morfología parece estar producida por fenómenos de sobresaturación extrema y difusión continua que produce estructuras similares a las de LIESEGANG. El morfología laminar,

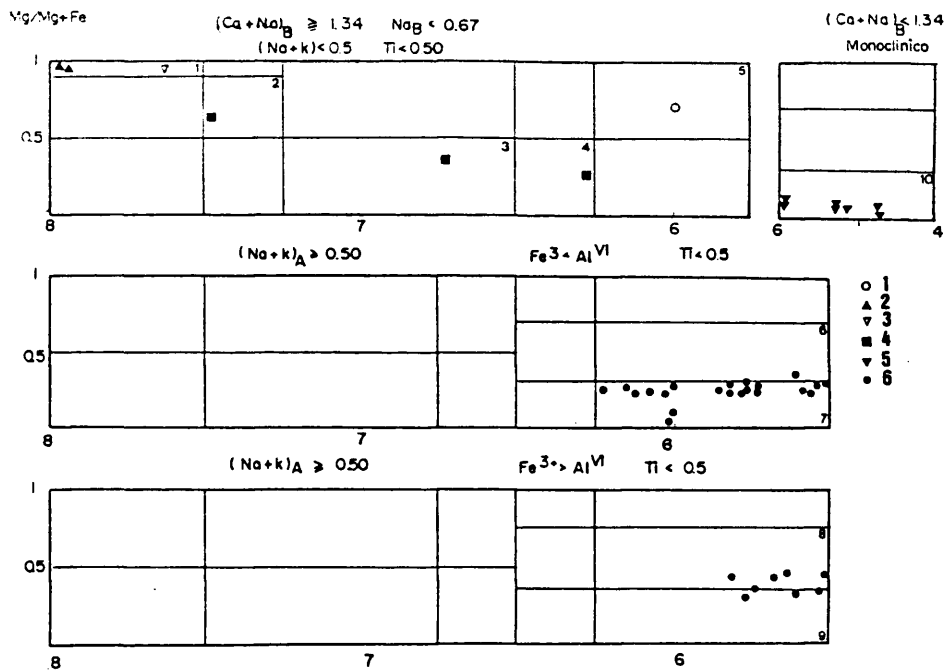


FIG.111.- Composición de anfíboles de skarns del Sistema Central. (1) Skarn magnésico Sn-W en venas Carro del Diablo (2) Periskarn Carro del Diablo (3) Skarn cálcico W Cotos (4) Skarn cálcico polimetálico Revenga (BARBIER, 1986) (5) Skarn cálcico Fe Valdemartín (6) Skarn cálcico Fe Caloco (skarn tardío). Clasificación de anfíboles 1.- Tremolita, 2.- Hornblenda actinolítica, 3.- Ferrohornblenda, 4.- Hornblenda ferrotschermakítica, 5.- Tschermakita, 6.- Pargasita ferrosa, 7.- Ferropargasita, 8.- Hastingsita magnésica, 9.- Hastingsita, 10.- Grunerita. (LEAKE, 1978).

frente a las circulares o reniformes más comunes en estos skarns rítmicos, indica probablemente un fuerte control estructural de la alteración metasomática.

II.4.3. El skarn en venas

Aparece como reemplazamiento del mármol, y a veces del skarn laminar, a favor de un retículo de fracturas sinuosas y de potencia hasta decimétrica. Se observa una secuencia bien definida que avanza reemplazando al mármol frontal y lateralmente a partir de la fractura, apareciendo sucesivamente:

- Una pequeña zona de clinopiroxeno de grano fino en agregados granoblásticos.
- Una zona central de las venas, compuesta por grandes prismas (hasta 10 cm.) idiomorfos de diopsido (Di_{99-100} , anal.100, ANEXO II, FIG.110) con algo de calcita y flogopita accesorias. Estos presentan grandes espacios intersertales que son posteriormente ocupados por minerales del aposkarn (hornblenda, flogopita y serpentina). Dentro de los gruesos cristales de diopsido se han observado inclusiones fluidas primarias de buen tamaño, hasta 20 μ m. Son generalmente bifásicas y formadas por un líquido y un vapor acuoso, aunque localmente se ha observado la presencia de cristales anisótropos que no se disuelven a 500°C y que probablemente representan minerales atrapados al formarse al inclusión.

Estas venas son el lugar donde se localizan, a su vez, unos reemplazamientos posteriores que ocupan pequeñas grietas de tensión de hasta 2-3 cm. de anchura y longitud variable. Estos reemplazamientos están compuestas por idocrasa en gruesos cristales, asociada a scheelita en grandes granos (hasta 5 mm.), calcita y granate grandítico rojizo y anisótropo. Ligada espacialmente a la scheelita aparece algo de esfalerita rica en hierro (9%) y sobre todo Cd (6-7%) y pirrotina en masas alotriomorfas. La idocrasa está variablemente deformada, con aparición de fracturas y extinción ondulante. En relación con esta deformación aparece algo de idocrasa tardía muy

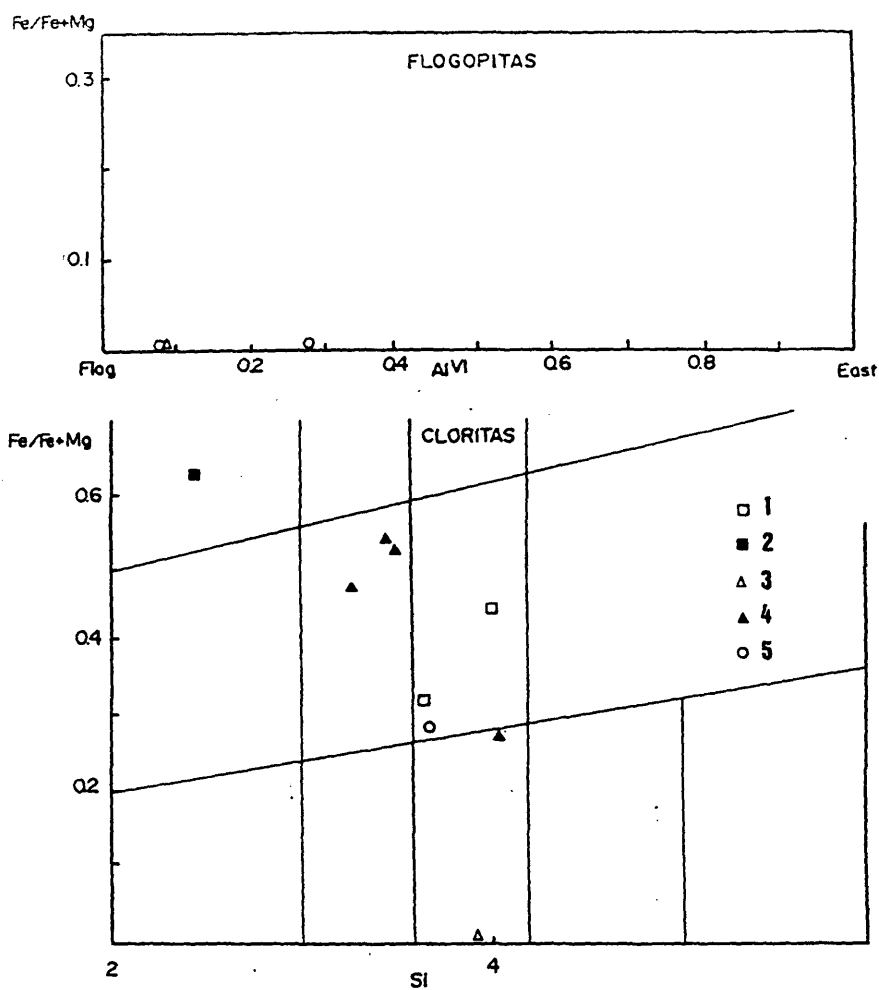


FIG.112.- Composición de cloritas y flogopitas de skarns del Sistema Central. (1) Skarn cálcico polimetálico Hondalizas (2) Skarn cálcico polimetálico de Revenga (BARBIER, 1986) (3) Skarn magnésico Sn-W laminar Carro del Diablo (4) Periskarn Carro del Diablo 5) Skarn magnésico Sn-W en venas Carro del Diablo.

deformada, reemplazada por clinopiroxeno similar al de alta temperatura. Este proceso, con generación local de asociaciones ricas en Ca con idocrasa o grossularia es característico de los skarns magnésicos de Sn (recurrencias cálcicas de EINAUDI et al., 1981).

Separado de todo el proceso anterior mediante un pequeño episodio de fracturación frágil, se observa una etapa de reemplazamiento con:

- Entre la idocrasa y la zona externa de clinopiroxeno se ha observado muy localmente una banda de sustitución tardía de clinozoisita (ps_0 , Anal.79, ANEXO II), posible pumpellita y fluorita. No se han observado relaciones cronológicas precisas con el resto del aposkarn.
- Los espacios intersertales entre cristales de piroxeno son rellenados por hornblenda uralítica (Anal.135, ANEXO II), serpentina (Anal.1, ANEXO II) y flogopita.
- Con carácter más generalizado la idocrasa y clinopiroxeno están sustituidos por una glimmerita constituida por un agregado de grano fino de flogopita (localmente fluorflogopita, anal.47-48, ANEXO II, FIG.112), scheelita en pequeños granos de bordes corroidos (0.1-0.5 mm.), clintonita y sulfuros (esfalerita, anal.36-37, calcopirita, anal.19-21, estannina, anal.4-5, y pirrotina, anal.2-3, ANEXO II). La scheelita primaria, ligada a las recurrencias cálcicas, es corroída por esta segunda asociación y probablemente reprecipita en forma de los pequeños cristales de la glimmerita. La esfalerita y calcopirita aparecen en granos alotriomorfos, presentando la primera abundantes gotas aleatoriamente dispuestas (hasta 8%) de calcopirita. En la interfase entre ambas aparece una pequeña película de estannina (rica en Zn, 30% kesterita). La pirrotina aparece diseminada en pequeñas masas irregulares.
- Una deformación tardía con componente de desgarre sinistral produce grietas en echelon rellenas de clorita (picnoclorita, anal.124, ANEXO II, FIG.112) y calcita en fisuras.

- Finalmente aparecen grietas muy oblicuas con relleno de fluorita en cubos.

La alteración supergénica de los sulfuros da lugar a la aparición de casiterita y calcopirita a partir de la estannina, producto intermedio con texturas de "ojo de pájaro" en la pirrotina, y calcosina y covellina rica en Ag (Anal.2, ANEXO II) sustituyendo a la esfalerita y calcopirita.

II.4.4.- El skarn sobre rocas de silicatos cálcicos

En las rocas de silicatos cálcicos asociadas a los mármoles se desarrolla un skarn radicalmente distinto del anterior y caracterizado por la formación de reemplazamientos masivos de color pardo y verde. Este skarn es de tipo claramente cálcico y está formado por:

- Un skarn masivo compuesto por grossularia en grandes cristales y clinopiroxeno en agregados idio a subidiomorfos. El granate está reemplazado por grandes cristales de idocrasa en agregados radiales.
- Este skarn está muy poco retrogradado, apareciendo localmente un aposkarn consistente en pequeñas venillas y reemplazamientos de tremolita, albita-oligoclasa (An_{10-40}) y algo de apatito. Localmente hay venillas de clinozoisita tardía.
- Finalmente, y de una manera accesoria se observa una segunda generación de vénulas con tremolita, flogopita retrogradada a vermiculita y calcita.

El único mineral metálico presente en este skarn es la scheelita en pequeños granos alotriomorfos muy accesorios.

II.5.- LOS GNEISES Y EL PERISKARN

Los gneises que se encuentran en las cercanías del skarn se encuentran algo metasomatizados, con aparición de un periskarn de pequeño tamaño que afecta principalmente a la lámina de leucogneises (FIG.107 y 108). Este proceso es muy complejo,

tanto por la sucesión de transformaciones observadas como por las estructuras que se desarrollan. La sucesión deducida consiste, a grandes rasgos, en una albitización seguida por la instalación de un skarn en venas y en nódulos. En detalle la sucesión es:

- Desarrollo de una albitización irregular de frentes netos con el leucogneis inalterado. La "albitita" es una roca clara, heterogranoblástica de grano medio a grueso y formada por cristales idiomorfos de albita (An_{9-10} , anal.6, ANEXO II) que presentan cavidades intersertales rellenas de clorita (ripidolita, anal.126, ANEXO II) microcristalina y fibrosorradiada; también aparecen cristales aciculares de grothita (esfena rica en Al, $Al_2O_3 = 7.8\%$, típica de skarns) y pequeños granos de scheelita. Localmente se conservan pseudomorfos de la biotita original alterados a biotita verde o clorita.
- Las venas tienen un espesor de hasta 5-6 cm. y muestran una zonación del tipo:
 - * En el núcleo, grandes cristales de tremolita con crecimiento transversal a la vena (Anal.136-137, ANEXO II) y con salbanda de flogopita de grano fino. En el interior de los granos de tremolita se conservan restos de un clinopiroxeno diopsídico temprano Anal.114, ANEXO II).
 - * Sobre la tremolita y el diopsido relicto se desarrolla otra tremolita uralítica posterior.
- El skarn en nódulos consiste en cuerpos subesféricos o elipsoidales de contorno irregular y contacto absolutamente neto con la albitita. Presentan tamaños de hasta 20 cm. de radio con un zonado muy neto y complejo con distintas sucesiones de núcleo a borde:

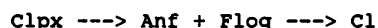
$Clpx + Flog \rightarrow Anf + Flog \rightarrow Tr \text{ uralítica} \leftarrow ripid + Q \rightarrow albitita$
 $Tr + Flog + Fluo \rightarrow Tr \text{ uralítica} \leftarrow ripid + Q \rightarrow albitita$
 $- Tr \rightarrow Ripid + Q \rightarrow Cloritita$
 $- Ab + Ripid + Fluo (+Q) \rightarrow Q + Ser$

El último tipo suele presentar el núcleo de albita muy retrogradado a arcillas y calcita. El borde clorítico constituye un rasgo muy característico de los nódulos a escala mesoscópica.

Estos nódulos parecen haberse formado mediante procesos típicamente difusivos, con formación sucesiva de zonas metasomáticas que evolucionan progresivamente de núcleo a borde del nódulo. Las asociaciones de los tres primeros tipos son muy similares a los descritos en skarns desarrollados sobre rocas aluminicas (e.g., Costabona, Van der MARCKE, 1983, KALAJDIAN, 1983).

La relación del proceso de albitización con el periskarn es compleja. El metasomatismo calcomagnésico (Clpx, Anf y Flog) avanza sobre la albitita ya formada. La zona de clorita del borde sustituye, a su vez, tanto a la albitita como al anfíbol o a la flogopita, esto es, avanza hacia ambos lados. Sin embargo, la presencia de albita en el núcleo de ciertos nódulos parece indicar que ambos crecimientos son en gran parte sincrónicos y que la formación de la flogopita está motivada por el incremento de la aK^+/aH^+ del fluido por la sustitución del feldespato potásico por albita.

La sucesión metasomática



es muy similar en todos los tipos de skarn (laminar, venas y periskarn), variando únicamente la composición de los minerales y proporciones entre ellos en relación con el protolito.

Finalmente, sobre los distintos tipos de periskarn aparecen una serie de alteraciones hidrotermales posteriores al skarn y de cronología mal definida consistentes en:

- Silicificación de desarrollo irregular.
- Reemplazamiento en parches de la albita de las albititas por feldespato potásico.

Si	Al	Fe3	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	CO2

MARMOL DOLOMITICO (CD-5) A SKARN LAMINAR (CD-4)										
18.44	3.47	0.42	0.08	-15.80	-25.71	-0.11	2.11	-0.04	0.00	-4.39
MARMOL DOLOMITICO (CD-5) A SKARN LAMINAR (CD-1)										
19.59	2.68	0.09	0.06	-15.72	-26.11	0.13	1.90	-0.04	0.00	-4.96
MARMOL DOLOMITICO (CD-5) A SKARN LAMINAR (SKL)										
19.09	3.92	0.19	-0.11	-18.98	-24.11	-0.08	1.94	0.01	0.00	-4.19
MARMOL DOLOMITICO (CD-5) A SKARN EN VENAS (CD-6)										
17.13	0.18	-0.62	-0.03	-8.60	-22.63	-0.20	0.03	-0.04	0.00	-4.33
MARMOL DOLOMITICO (CD-5) A SKARN EN VENAS (CD-3)										
32.86	2.71	-0.50	0.03	-29.95	-36.54	-0.12	1.32	-0.04	0.00	-6.21
MARMOL DOLOMITICO (CD-5) A SKARN EN VENAS (CD-2)										
40.41	5.33	-0.42	0.01	-29.92	-55.01	-0.11	1.58	0.10	0.00	-8.44
LEUCOGNEIS (CD-19) A LEUCOGNEIS ALBITIZADO (CD-20) H2O										
-7.10	5.99	0.84	0.05	2.90	-1.10	4.77	-0.02	-0.17	0.00	0.15
LEUCOGNEIS (CD-19) A PERISKARN EN VENAS (CD-23)										
-7.61-15.32	2.30	0.12	30.30	11.66	-9.35	-4.60	-0.22	0.00	0.16	
GRANITO (CD-16) A EPISIENITA (CD-33)										
-6.93	6.94	2.45	0.00	0.14	-0.33	-4.70	3.80	0.24	-0.11	0.42

CUADRO XXXIX.- Transformaciones metasomáticas en el skarn del Carro del Diablo asumiendo volumen constante mediante el método de la celdilla de BARTH.

- Desarrollo de venas de calcita con albita en las salbandas en las albititas. A este proceso posiblemente va ligada una sericitización de las plagioclasas más cálcicas.
- Retrogradación tardía del skarn en venas y nódulos con reemplazamientos irregulares de los minerales previos por cuarzo, calcita, arcillas, sericita, y cristales idiomorfos diseminados de pirita.

II.6.- ASPECTOS GEOQUIMICOS DEL PROCESO METASOMATICO

El metasomatismo de los mármoles dolomíticos, rocas de silicatos cálcicos y leucogneises se realiza probablemente en condiciones casi isovolumétricas, por lo que para su evaluación se ha aplicado el método de la celdilla de BARTH. La superposición de distintos tipos de skarn a pequeña escala no permite discriminar entre diversos tipos de alteración, por lo que se ha realizado una interpretación global del proceso metasomático (CUADRO XXXIX). Así, la formación del skarn laminar y en venas se puede explicar casi exclusivamente mediante un aporte de Si, y en menor grado Al, K y a veces Fe por las disoluciones y un lavado progresivo de Ca, Mg y CO₂; las variaciones en otros elementos son muy pequeñas. El skarn en venas se discrimina del laminar exclusivamente porque su formación requiere una mayor cantidad de SiO₂.

La alteración hidrotermal de los gneises muestra una secuencia totalmente distinta y en el caso del periskarn, inversa. La albitización implica aporte de Na y en menor grado Al, Fe y Mg y lavado de Si y Ca; el proceso más tardío de skarnificación implica un aporte de Mg y de algo de Ca y lavado de Al, Na y K. El Si permanece inerte durante este último proceso.

El estudio de los elementos menores de interés metalogénico se ha realizado mediante la construcción de un perfil teórico en el que aparecen todas las litologías, aunque no se han representado las sucesivas alteraciones sobre cada tipo de roca

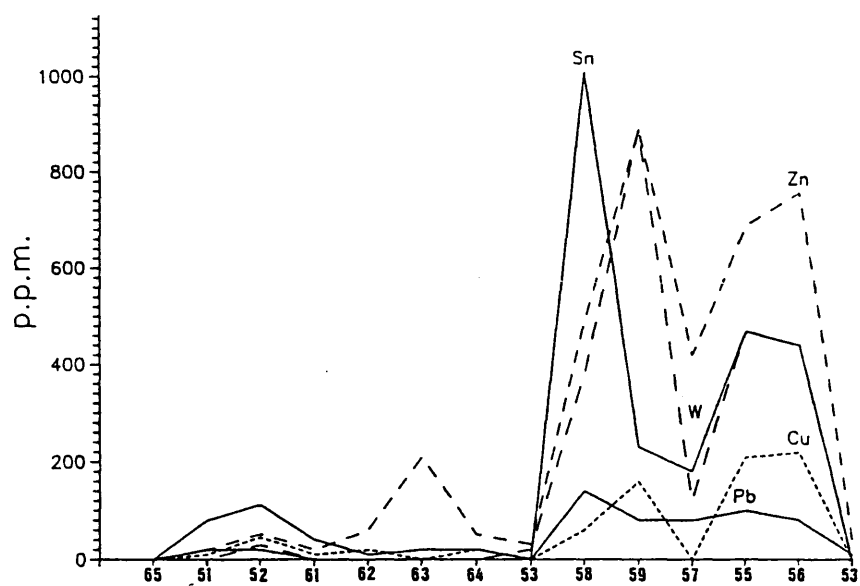


FIG.113.- Perfiles teóricos mostrando los contenidos en elementos metálicos de las distintas litologías del afloramiento del Carro del Diablo. (65) Episienita (51) y (52) Leucogranitos apicales (61) Leucogneis (62) Leucogneis albitizado (63) Perliskarn en venas (64) Roca de silicatos cálcicos (53) Mármol dolomítico (57), (58) y (59) Skarn en venas (55) y (56) Skarn laminar.

(FIG.113). En esta figura se observa el papel concentrador del skarn magnésico (tanto el skarn en venas como el laminar) durante la alteración hidrotermal, pues los mármoles presentan contenidos muy bajos en metálicos; únicamente el periskarn sobre leucogneises tiene cierto enriquecimiento en Zn. Es de destacar el hecho de que el skarn cálcico sobre rocas de silicatos cálcicos no presenta incremento apreciable en su proporción de metálicos.

El Sn parece concentrarse preferentemente en el skarn laminar, mientras que el skarn en venas está enriquecido en W. Esto lo interpretamos como debido a la existencia en el skarn en venas de recurrencias cálcicas que favorecen la precipitación de la scheelita. Sin embargo, la correlación positiva Sn-W (0.65, CUADRO XVI) indica que, a diferencia del skarn de Almadenes, en el skarn del Carro del Diablo ambos fueron transportados en la misma fase fluida. De los metales base, el Zn es el único que muestra un enriquecimiento apreciable; finalmente, la presencia de Pb y Bi sugiere la existencia de galena, bismutina o sulfosales de Bi-Pb, no detectadas petrográficamente.

El Rb y Sr muestran tendencias muy erráticas, posiblemente condicionadas por la proporción de minerales portadores (flogopita fundamentalmente) en el skarn.

Los datos previos sobre geoquímica de tierras raras (REE), (COLLADO et al., 1987) indican que existe un fuerte empobrecimiento en REE con respecto al protolito, excepto en el caso del Eu y el Ce, que presentan anomalía positiva. Sin entrar en estos temas, que son actualmente tema de una tesis doctoral en curso (R. COLLADO), es de destacar que estos espectros de REE son inversos a los descritos en procesos metasomáticos perigraníticos (e.g., Van der MARCKE y VERKAEREN, 1985, CHEILLETZ et al., 1987).

FACIES	ALTERACION SOBRE MARMOLES DOLOMITICOS	SKARN SOBRE ROCA	PERISKARN SOBRE	ALTERACION SOBRE
	SKARN EN VENAS	SILICATOS CALCICOS	LEUCONEIS	GRANITOS
	Mármol dolomítico	Roca sil. calcicos		
			
Alta T.	Cpx(+Flog) Calcifiro: Id+Sch (sGrEsFsCc)	Gr+Cpx Id	Cpx+Flog (*)	Solidus Gr Incoskarn. Cpx+Gr+Plag
T.Medía	Flog(sAnfzClnf sFluo2SchzSulf)	Cond+Flog(+Sulf+Graf+ Clnf+Sch+Cs)	Albitita Ab+Cl	Anf+Flog (*) (zFluo)
T.Baja	Cl+Cc (sSerp)	Cl	Alt.Ácidos Q+FK	Anf (*) Cl+Q(zFluo) (*)
T.muy Baja	Fluo	Fluo Vermiculitas	Ser (zCctAb) Arcillas	Ser+Cc+O (*)

CUADRO XL.- Evolución cronológica de las diversas alteraciones en el skarn del Carro del Diablo (Algo modificado de CASQUET y TOINOS, 1984).
(---) Episodio de deformación frágil. (#) Venas. (*) Nódulos.

II.7.- CONSIDERACIONES FISICOQUIMICAS DE LA FORMACION DEL SKARN

La compleja sucesión de fenómenos metasomáticos sobre las distintas rocas se ha agrupado en cuatro procesos a temperatura decreciente (CUADRO XL, CASQUET y TORNOS, 1984) jalonados por etapas de microfracturación. Esta presenta un carácter pulsante que ha motivado cambios bruscos en el régimen hidráulico y por lo tanto en la composición del fluido y asociación mineral. Así, el exoskarn se ha dividido en cuatro etapas: skarn temprano (venas de diopsido y condrodita y calcífiro), skarn intermedio (recurrencias cálcicas y venas de reemplazamiento), skarn tardío (serpentinización, cloritización...) y muy tardío (venas de calcita, fluorita). Este cronograma (CUADRO XL) se ha realizado en base a dos premisas:

- Un mismo tipo de alteración se supone que es sincrónico en todo el skarn.
- La albitización del leucogneis se supone sincrónica con la flogopitización mayoritaria del skarn. La liberación del K al fluido por la albitización permite la estabilización de la flogopita durante la etapa intermedia.

II.7.1.- Presión de formación

La presión durante la formación del skarn se puede estimar en base a los siguientes datos:

- La presencia de andalucita en la aureola de contacto indica presiones litostáticas inferiores a los 3.76 ± 0.3 kb. (e.g., HOLDAWAY, 1971). APARICIO et al. (1973) citan para este granito de Rascafría-El Paular presiones de emplazamiento entre 2 y 4 kb; este último valor parece excesivo para el desarrollo de procesos de tipo hidrotermal y skarns (BURNHAM, 1979, EINAUDI et al., 1981).
- La composición de las esfaleritas en equilibrio con pirrotina y en ausencia de piritita permite estimar una presión litostática mínima del orden de 2.4 a 2.9 kb (HUTCHINSON y SCOTT, 1981) o según los datos más recientes de BRYNDZIA et al. (1989) una de 3.1 Kb.
- La ausencia casi total de mineralizaciones filonianas en una zona de cúpula como ésta parece indicar que el granito ha

cristalizado a presiones siempre superiores a los 1.5-2 kb. (e.g., BURNHAM, 1979).

- La presencia de pegmatitas, los contactos irregulares de la roca plutónica y la poca retrogradación tardía del skarn son criterios utilizados por NEWBERRY y EINAUDI (1981) para definir un skarn como de tipo mesozonal.

Las presiones obtenidas a partir de la composición de esfaleritas parecen ser algo elevadas, ya que la comparación de los datos de inclusiones fluidas con los diversos geotermómetros (Cap.II.7.2) sugieren P_r del orden de 2-2.5 kb. Esto sugiere la no existencia de equilibrio entre la pirrotina y la esfalerita, tal como se discute posteriormente.

Por lo tanto se asumen unas condiciones de P_r cercanas a los 2-2.5 kb para la intrusión de este granito (stock mesozonal). Ya que la profundidad es considerable, se puede suponer que durante la mayor parte del proceso la presión hidrostática es similar a la litostática.

II.7.2.- Temperatura de las distintas etapas del skarn

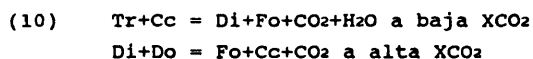
Existen criterios que permiten estimar las temperaturas de formación de cada una de las etapas del skarn, tales como:

* Skarn temprano

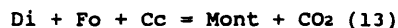
- La presencia de un endoskarn cálcico muy localizado unas pegmatitas parece indicar que durante parte de la etapa de mayor temperatura los fenómenos contradifusivos capaces de generar un endoskarn eran insignificantes. Esto es acorde con la evolución general de los skarns magnésicos (e.g., ZHARIKOV, 1970, ALEKSANDROV, 1985), cuyos primeros estadios son muy tempranos dentro del sistema perigranítico y habitualmente se generan por encima de la solidus granítica (skarns de la etapa magmática, ZHARIKOV, op.ct.). En efecto, ya que un granito todavía fundido no permite una contradifusión efectiva de fluidos (TAYLOR, 1977), parece lógico suponer que la ausencia de endoskarn es debida a la contemporaneidad de al menos parte

del skarn temprano (que es cuando se libera la mayor parte del CO_2 , CaO y MgO) con la no cristalización completa del granito. La solidus de éste, a temperaturas de alrededor de 660°C a 2.5 kb de presión (WINKLER, 1978, MANNING, 1985) sería un límite mínimo aproximado para parte de la formación del skarn magnésico temprano.

- La asociación espinela, forsterita y calcita del mármol producto del metamorfismo regional y no modificado por el metamorfismo de contacto indica temperaturas superiores a los 630°C a fracciones molares medias de CO_2 (entre 0.2 y 0.6) a 2 kb. de presión de fluidos (WIDMARK, 1980). La asociación forsterita - calcita - diopsido presente en el skarn laminar está limitada a baja temperatura por las reacciones (FIG.115):



que a 2 kb. marcan un límite inferior para el skarn temprano de $575\text{--}600^\circ\text{C}$, (FIG.115); esto es coincidente con los datos de BROWN y ESSENE (1984) que calculan para esta asociación un límite inferior entre 500 y 550°C . La ausencia de monticellita define asimismo una temperatura máxima mediante la reacción



que es de 658°C a $X\text{CO}_2=0.05$ y 2 kb, pero que se eleva a más de 700°C a $X\text{CO}_2$ algo más altas (hasta 0.2). Si se extrapolan los datos de RICE (1980) sobre la estabilidad de la clinohumita para la condrodita presente en el skarn laminar y que es químicamente semejante, tenemos que el límite superior de estabilidad se encuentra cerca de los 650°C y el inferior alrededor de los 480°C . Finalmente, la presencia de fluoborita en el calcífiro define un límite inferior de temperatura de 375°C (TELL, 1972).

- El contenido en Mg en disolución sólida en la calcita en equilibrio con dolomita es proporcional a la temperatura de

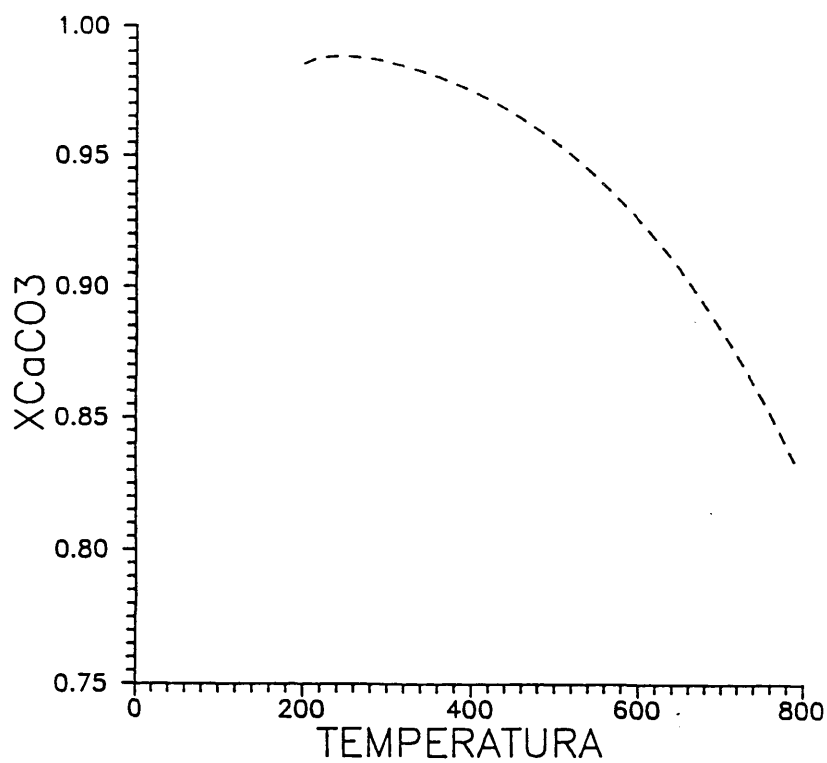


FIG.114.- Dependencia de la fracción molar de CaCO_3 ($1-X_{\text{MgCO}_3}$) en la calcita en equilibrio con dolomita respecto de la temperatura. Basado en las ecuaciones de FLOWERS y HELGESON (1983).

Muestra	%Mg	Temp (1)	Temp (2)
82359	5.5%	550	540
82358	"	"	"
73474	8.5%	630	628
67567	8%	620	615
73462	7%	600	589
73476	4%	490	481
82357	"	"	"

CUADRO XLI.- Temperaturas de equilibrio obtenidas a partir de. %Mg en calcita en equilibrio con dolomita del Carro del Diablo Según (1) CASQUET (1980) (2) FLOWERS y HELGESON (1983).

equilibrio (GOLDSMITH y NEWTON, 1969, PUHAN, 1976) y poco sensible a la presión (POWELL et al., 1984), con lo que se puede determinar la misma siempre que no hayan existido modificaciones ulteriores importantes. En ausencia de contenidos apreciables de Fe, este geotermómetro presenta precisiones cercanas a $\pm 30^\circ$. La composición de la calcita en equilibrio con dolomita o magnesita se ajusta a la siguiente ecuación (WALTHER y HELGESON, 1980, FLOWERS y HELGESON, 1983, CUADRO XLI, FIG.114):

$$\ln (1-X\text{CaCO}_3) = 456.86/(T-375) + 3.3183\ln(T-375) - 24.126$$

donde T se expresa en $^\circ\text{K}$ y $X\text{CaCO}_3$ es la fracción molar del componente CaCO_3 en la calcita, asumiendo que la disolución sólida de los componentes calcita-dolomita es ideal. La determinación del %Ca en la calcita en los mármoles afectados por metamorfismo de contacto y no skarnificados, se ha realizado midiendo el desplazamiento de las reflexiones (104) de la calcita empleando un patrón interno de fluorita. Los resultados se muestran en el CUADRO XLI.

Los resultados obtenidos muestran para el metamorfismo de contacto un rango muy constante de temperaturas mínimas entre los 550 y 630 $^\circ\text{C}$, ligeramente inferiores a los datos topológicos previos, sugiriendo que la calcita y dolomita han reequilibrado a una temperatura algo inferior al resto del skarn temprano. Únicamente dos muestras presentan temperaturas inferiores a los 500 $^\circ\text{C}$ y es posible que esto sea debido a su ausencia de equilibrio con dolomita.

- Los datos previos de las inclusiones fluidas en los diopsidos del skarn en venas indican temperaturas de homogeneización entre 350 y 369 $^\circ\text{C}$, lo que junto con las temperaturas de fusión del hielo (T_f entre -3.6 y -2.9, entre 4.8 y 5.9%NaCl eq.) permiten trazar unas isocoras que a 2 kb definen para este skarn una temperatura entre 550 y 600 $^\circ\text{C}$.

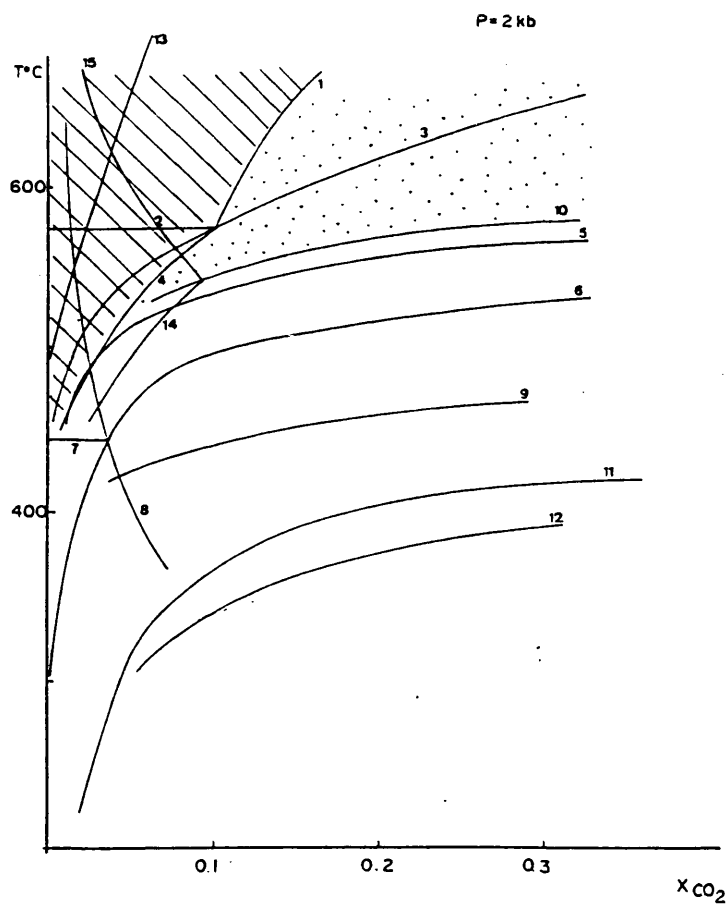


FIG.115.- Diagrama T-XCO₂ a 2 kb y actividad de los minerales unidad para el sistema SiO₂-CaO-MgO-CO₂-H₂O. Reacciones más características en el skarn del Carro del Diablo: (1) Gross+CO₂ = An+Cc+Wo (2) An+Wo = Gross+Q (3) Wo+CO₂ = Cc+Q (4) Gross+CO₂ = An+Cc+Q (5) Fo+Cc+H₂O+CO₂ = Tr+Do (6) Di+CO₂+H₂O = Cc+Q+Tr (7) Gr+An+H₂O = Clzo+Q (8) Clzo+CO₂ = An+Cc+H₂O (9) Tr+Do+CO₂+H₂O = Tc+Cc (10) Fo+Di+H₂O+CO₂ = Tr+Cc (11) Esf = Rut+Q+Cc (12) Flog+Cc+CO₂ = Do+Mlcr+H₂O (13) Di+Fo+Cc = Mont+CO₂ (14) Di+Chu+CO₂ = Tr+Cc (15) Fo+Cc+H₂O = Di+Chu+CO₂ (de RICE, 1980). El área punteada representa la aparición de calcita + diopside + forsterita y la rallada la de calcita + diopside + forsterita + grossularia.

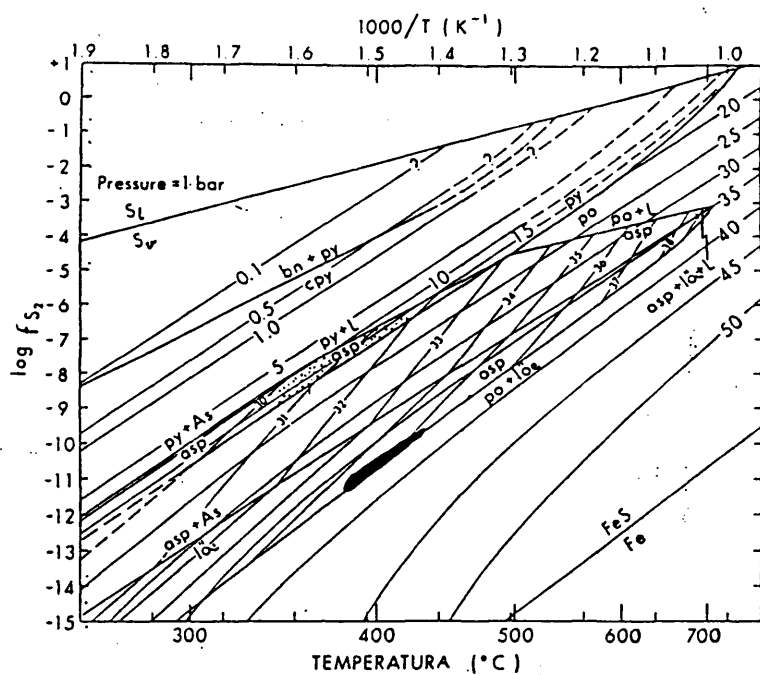
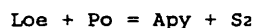


FIG.116.- Diagrama T-fS₂ mostrando el desequilibrio existente entre la arsenopirita con loellingita y pirrotina y la esfalerita del skarn del Carro del Diablo. Las isopleetas entre 0.1 y 50 son de MFeS en esfalerita en equilibrio con pirita o pirrotina. Las isopleetas en el campo de la arsenopirita (31 a 38) son %As en la fórmula estructural de la arsenopirita. La zona sombreada es la del campo de estabilidad de la arsenopirita + pirrotina + loellingita definida por esta paragénesis y la composición de la arsenopirita. La zona punteada es la de estabilidad de la esfalerita del Carro del Diablo en equilibrio con pirrotina en el rango de temperaturas definido para el skarn intermedio. Tomado de SCOTT (1983).

A partir de estos datos se asume un intervalo entre más de 660°C y 520°C para el desarrollo del skarn temprano.

* Skarn intermedio

- Las recurrencias cálcicas del skarn intermedio presentan asociaciones similares a las del endoskarn cálcico en las pegmatitas, por lo que éste se supone posterior a la cristalización del granito.
- La presencia de idocrasa magnésica limita el rango de éste entre 420 y 720°C a 2 kb (HOCHHELLA et al., 1982). Asimismo, la presencia de condrodita indica unas temperaturas mínimas de formación de 400° C (TELL, 1972) a bajas fCO₂.
- Esta idocrasa presenta unas inclusiones fluidas con T_m entre 364 y 380°C, que corregidas para salinidades de 6.4%NaCl eq. (Tr=-4°C) implican temperaturas de formación a 2 Kb. cercanas a 560°C.
- La arsenopirita en equilibrio con pirrotina y loellingita tampona la fS₂ a una temperatura determinada mediante la ecuación



(KRETSCHMAR y SCOTT, 1976) y permite definir, para el contenido en As de la arsenopirita (34-35%, anal.1-3, ANEXO II) un rango de temperaturas entre 390 y 440°C y una fS₂ entre 10⁻¹⁰ y 10⁻¹¹ bars (FIG.116); la influencia de la presión en este equilibrio es pequeña (14°C/kb, SHARP et al., 1985).

- La composición de estanninas (Anal.4-5, ANEXO II) en equilibrio con esfalerita (SHIMIZU y SHIKAZONO, 1985) permite definir un rango de temperatura entre 314 y 318°C con un logfS₂ entre -8 y -9, tal como ha sido explicado en el Cap.VII.3.2.6 de la Primera Parte. Aunque en principio este geotermómetro solo se puede utilizar dentro del campo de la pirita, las fS₂ obtenidas indican que la asociación esfalerita-estannina se encuentra cerca del equilibrio pirrotina-pirita (FIG.116 y 117).

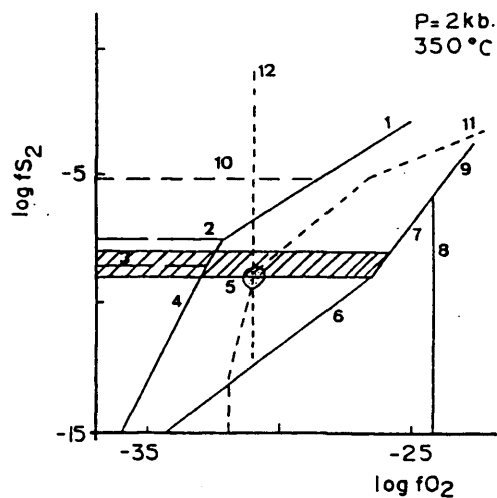


FIG.117.- Diagrama fS_2 - fO_2 a $350^\circ C$ mostrando las relaciones de los minerales metálicos tardíos en el skarn laminar y en venas durante el skarn intermedio. (1) $SnS_2+O_2 = Cs+S_2$ (2) $Sn_2S_3+S_2 = SnS_2$ (3) $SnS+S_2 = Sn_2S_3$ (4) $SnS_2+O_2 = Cs+S_2$ (5) $Po+S_2 = Py$ (6) $Po+O_2 = Mt+S_2$ (7) $Py+O_2 = Mt+S_2$ (8) $Mt+O_2 = Hm$ (9) $Py+O_2 = Hm+S_2$ (10) $Cpy+Py = Bn+S_2$ (11) $St+sulf-Fe = Cs+sulf-Fe,Cu+sulf-Fe$ (12) CCO_2 para el equilibrio estannina - casiterita. Zona rallada fS_2 definida por la a_{FeS} en esfalerita. Area punteada, zona de estabilidad de la asociación casiterita - estannina - esfalerita - grafito. En parte basado en las ecuaciones de PATTERSON et al. (1981).

Por lo tanto, para esta etapa intermedia se asume un rango de temperatura entre unos 550°C y 300°C.

* Skarn tardío

- La presencia de clorita en ausencia de cuarzo permite calcular su temperatura de formación mediante el geotermómetro de CATHELINÉAU y NIEVA (1985), que indica unas temperaturas entre 250 y 260°C (Anal.124-125, ANEXO II). Las cloritas del periskarn indican temperaturas entre 260 y 280°C (Anal.119-121, 126, ANEXO II).

II.7.3.- Composición de la fase fluida

II.7.3.1.- Fugacidad de S₂ y O₂.

La presencia de grafito diseminado en el skarn laminar, el hierro en estado divalente en todos los minerales y la abundancia de sulfuros pobres en azufre (pirrotina, arsenopirita y loellingita) indica bajas fO₂ y fS₂ durante la alteración hidrotermal.

La ausencia de minerales ricos en Fe (e.g., hedembergita, andradita, epidota y óxidos y sulfuros de Fe) no permite definir claramente las relaciones fO₂-fS₂-T durante el skarn temprano, en el que la fO₂ y fS₂ no parecen estar tamponadas. En el skarn intermedio, la presencia de minerales metálicos y grafito permiten definir unos intervalos de fS₂ y en menor grado fO₂. En el skarn laminar se observa una asociación temprana con arsenopirita, loellingita y pirrotina y otra más tardía con casiterita, esfalerita y calcopirita. Sin embargo, en el skarn en venas solo se ha observado una etapa previa con pirrotina seguida de otra con esfalerita, calcopirita y estannina en lugar de casiterita.

Ya que ni en el mármol ni en el skarn temprano existe un tamponamiento eficaz de la fO₂ y de la fS₂, estas están definidas externamente al sistema durante la formación del skarn

intermedio. Así, es probable que sea el granito el que que tampona la composición del fluido (fO_2 , fS_2 , fH_2O y fCO_2 , entre otras) durante la formación de éste.

En el skarn laminar la fS_2 ha podido ser calculada a partir de la composición de la arsenopirita en equilibrio con loellingita y pirrotina que, tal como se ha descrito antes, varía entre 10^{-11} y 10^{-10} bars para una temperatura entre 390 y 440°C. La alta relación As/S (2.57-2.61) se observa únicamente en raros ambientes muy desulfurados (KRETSCHMAR y SCOTT, 1976).

En el skarn en venas la fS_2 se ha obtenido a partir del equilibrio estannina-esfalerita, definiéndose un $\log fS_2$ entre -8 y -9. Este también puede ser estimada a partir de la composición de granos independientes de pirrotina mediante la ecuación (GAMBLE, 1982):

$$\log fS_2 = (84.27 - 100.24N_{FeS}^{Po}(1000/T-1) + (1359.986 - 1358.864N_{FeS}^{Po})^2 - 10.948$$

que define unos valores entre $10^{-10.73}$ y $10^{-9.31}$ bars a 400°C y entre $10^{-11.86}$ y $10^{-10.77}$ bars a 350°C, esto es, unas condiciones pobres en azufre y muy cercanas a la etapa de Apy-Loe del skarn laminar.

La confrontación de los datos entre ambas facies del skarn indica que en ambos skarns existe una evolución desde una facies desulfurada de alta temperatura (Apy-Loe-Po) a otra algo más ricas en azufre (Sph-Cpy-St o Cs). El estudio topológico de la FIG.116 muestra el desequilibrio que hay entre ambas asociaciones; la arsenopirita con 34-35%As no puede estar en equilibrio con la esfalerita rica en Fe (16.3-16.5 mFeS) y la esfalerita no puede ser paragenética con loellingita (SCOTT, 1983). El carácter refractario de la arsenopirita (e.g., BARTON y SKINNER, 1979) permite fosilizar estas condiciones previas más desulfuradas.

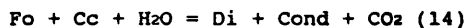
La fO_2 del skarn intermedio queda definido por la asociación metálica, localmente en equilibrio con grafito. La FIG.117, a 350°C indica que la fO_2 variaba entre 10^{-32} y 10^{-30} bars, condiciones muy reductoras, y tal como se discute posteriormente, muy dependientes de la XCO_2 .

Finalmente, pequeñas variaciones en la fO_2 , y en menor grado fS_2 , permiten estabilizar la estannina o casiterita dentro del campo de la pirrotina (FIG.117). En la curva Cs-St no se ha tenido en cuenta el efecto de la disolución sólida estannina-kesterita y se ha supuesto la presencia de Cu y Fe en exceso para estabilizar las fases metálicas.

II.7.3.2.- Contenido en CO_2

En la FIG.115 se ha representado, a 2 kb, los equilibrios más característicos de este skarn magnésico. La asociación mineral en ausencia de cuarzo define, aún empleando términos puros en las reacciones, un amplio rango de XCO_2 .

La asociación del calcíforo con condrodita define el equilibrio:

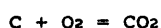


para el skarn temprano y similar al calculado por RICE (1980) para las clinohumitas. Si se extrapolan los datos obtenidos por este autor para la relación clinohumita-forsterita a la condrodita-forsterita, se observa que esta asociación solo es posible a bajas XCO_2 (<0.04); sin embargo, la proporción de F en las humitas incrementa la XCO_2 del equilibrio. Para el rango de temperaturas considerado y la X_r de las condroditas (entre 0.41 y 0.57), la XCO_2 máxima es del orden de 0.1 a 560°C ; estos datos son solo provisionales en ausencia de datos termodinámicos fiables sobre la condrodita.

La ausencia de CO₂ líquido en las inclusiones fluidas de los diopsidos del skarn en venas indican unas XCO₂ máximas del orden de 0.05, tal como ha sido demostrado por HEDENQUIST y HENLEY (1985).

La estabilidad de la idocrasa de las recurrencias cálcicas implica, a 2 kb., una fracción molar de CO₂ muy baja (inferior a 0.1, HOCHHELLA et al., 1982) durante el skarn intermedio. La presencia de clinozoisita y granate cálcico es también característica de ambientes con altas actividades de agua.

El rango de fS₂ y fO₂ de los minerales metálicos en equilibrio con pirrotina define un límite máximo de estabilidad de grafito, ya que este tampona la fCO₂ mediante la reacción



En el skarn laminar aparece casiterita en equilibrio con grafito, mientras que en las venas aparece la estannina sin grafito; esta aparente contradicción (FIG.117) solo puede explicarse como debida a distintas XCO₂ en cada tipo de skarn. A 350°C, 2 kb., con la fS₂ probablemente también definida externamente por el granito y en ausencia de magnetita, la casiterita, estannina y grafito pueden coexistir a 10^{-31.2} bars. Mediante la reacción CCO₂ y en base a los datos de SUPCRT se obtiene una fCO₂ de 102.33 bars y mediante la ecuación

$$fCO_2 = XCO_2 \times P \times \gamma_{CO_2}$$

donde γ_{CO_2} es el coeficiente de fugacidad del CO₂ puro, se puede calcular una XCO₂ de 0.06, que es la máxima para el skarn en venas y la mínima para el laminar. Esta mayor proporción de CO₂ en el skarn laminar podría ser debida a la influencia que ejerce el calcíforo con calcita sobre las vénulas.

Durante la etapa tardía parecen mantenerse las condiciones de

baja XCO_2 , ya que se ha observado serpentina en equilibrio con calcita; esta asociación aparece exclusivamente a XCO_2 muy bajas, del orden de 0.01 (EINAUDI et al., 1981).

La pérdida de CO_2 se produce fundamentalmente por paso del mármol al skarn durante la etapa más temprana del desarrollo del mismo, ya que en el piroxeno la XCO_2 es ya muy baja. Durante la evolución del skarn la fCO_2 se mantiene en estos bajos niveles, aunque es probable que muestre una evolución hacia valores aún inferiores por la incorporación paulatina de aguas metamórficas o metóricas al sistema; el estudio de isótopos estables aportará más datos al respecto.

II.7.3.3.- Fugacidad de F y B.

El flúor y boro han jugado un papel fundamental en la evolución de la alteración hidrotermal, tal como demuestran la aparición de fluoborita, los altos contenidos en fluor de los minerales (condroditas hasta un 6.5%, flogopita, hasta un 4.7%, idocrasa, 2.74%, anfíbol, 2.13%...) y la aparición de fluorita tardía; en los granitos el B se manifiesta en la presencia de turmalina en las pegmatitas asociadas. El progresivo contenido en F de los minerales es reflejo de una tendencia de fraccionamiento ($F_{\text{mineral}} / F_{\text{fluido}}$) que de mayor a menor es:

condrodita -> flogopita -> idocrasa, tremolita, clintonita
-> clorita
coincidente con la descrita por RICE (1980).

Ambas la fF y fB son muy importantes, ya que amplían considerablemente el campo de estabilidad de los minerales (RICE, 1980). La fHF puede ser estimada con reservas a partir de la composición de la clinohumita mediante la reacción de intercambio (RICE, op.ct.):



para la que:

$$\log (f_{H_2O}/f_{HF}) = \log K - \log(a_F/a_{OH})$$

Para X_{CO_2} menor de 0.1 y un rango de temperatura entre 400 y 500°C la f_{HF} es inferior a 0.002 bars.

La f_{HF} de la etapa intermedia tambien puede ser estimada a partir de la composición de la flogopita, mediante la metodología descrita previamente (Cap.VII.5.4, Primera Parte). Los valores de f_{HF} que se obtienen son superiores, entre los 0.011 y 0.004 bars a 400 y 350°C respectivamente.

La fluor-flogopita observada en el skarn en venas lleva a valores excesivamente elevados y probablemente erróneos. Del resto de los minerales no se tienen datos sobre la constante de reparto del flúor por lo que solo son indicadores de alta f_F y f_B .

Los resultados obtenidos indican, por lo tanto, la existencia de una alta f_F durante todo el skarn, con valores probablemente superiores a 0.5 bars durante el skarn temprano y que disminuyen progresivamente durante el skarn intermedio (entre 0.01 y 0.001) y el tardío.

II.7.3.4.- Evolución de la fase fluída.

La evolución de este skarn es muy similar a la de otros skarns magnésicos, que suelen presentar una tendencia común (ZHARIKOV, 1970, EINAUDI et al., 1981, ALEKSANDROV, 1985) consistente en un incremento progresivo del pH de los fluidos:

* Etapa temprana

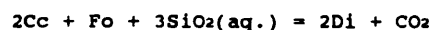
Esta etapa está caracterizada por la presencia de fluidos neutros o ligeramente ácidos en equilibrio con el granito y ricos en F y B, que se manifiestan en la disolución de los carbonatos y formación de silicatos con precipitación de fluoborita (ZHARIKOV, op.ct.). Este carácter moderadamente ácido

de los fluidos se confirma por el lavado de tierras raras ligeras durante este skarn (COLLADO et al., 1987).

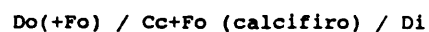
El desarrollo del skarn laminar puede ser fácilmente representado por una reacción progresiva del mármol con un fluido rico en SiO_2 , del tipo:



y

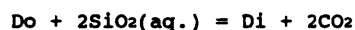


que explica la zonación visible del skarn laminar con



a los que se añaden la condrodita y fluoborita debido a la alta $f\text{F}$ y $f\text{B}$ del skarn. Esta zonación es muy similar a la descrita por ALEKSANDROV (1985) para skarns mesoabisales.

En el skarn en venas la secuencia es más sencilla y probablemente refleja condiciones más tardías y ricas en sílice, con la transformación directa



en condiciones ya de menor $f\text{F}$ y $f\text{B}$.

* Etapa intermedia

Está caracterizada por reemplazamientos complejos entre los que destacan las recurrencias cálcicas; ALEKSANDROV (1985) interpreta estas como producto de una bajada del pH que desestabiliza el diopsido a costa de la idocrasa (y localmente grossularia y wollastonita) mientras que EINAUDI et al. (1981) las consideran producto de la evolución del fluido con incremento de la $a\text{Ca}^{2+}$ y $a\text{Fe}^{2+}$ de éste. Los reemplazamientos por glimmeritas y anfíbol representan ya evoluciones muy complejas,

con aporte y fijación del Al y K. En esta etapa intermedia los pH del skarn son también alcalinos, tal como indican la estabilidad de la tremolita (GUY, 1979) y los datos de ZHARIKOV (1970).

Aunque no se han realizado diagramas de actividades, se observa que existe un incremento, siempre dentro de valores muy bajos, de la actividad del Fe^{2+} en el skarn. Esta se manifiesta en un incremento progresivo de los contenidos de hierro en las condroditas ($\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg}$ de 0.01 en el skarn de alta temperatura a 0.05 en la más tardía) y flogopitas (de 0.03 a 0.08), así como por la precipitación de sulfuros de hierro durante el skarn intermedio.

II.7.3.5.- Transporte y precipitación de los minerales metálicos.

La ausencia de datos termodinámicos sobre el comportamiento de los complejos metálicos en condiciones supercríticas (e.g., EUGSTER, 1985, 1986) no permite evaluar las condiciones precisas de transporte y precipitación de éstos. Los datos experimentales de EUGSTER y WILSON (1985) y EUGSTER (1986) sugieren que el transporte del Sn a altas temperaturas y presiones, a fO_2 intermedias y bajas y en sistemas pobres en S, se produce, al igual que a bajas presiones, mediante complejos clorurados. En el caso del Carro del Diablo, el fluido puede transportar más de 5 ppm de Sn en forma fundamentalmente de SnCl^+ y en menor grado SnCl_2 . En el caso del wolframio, los trabajos de NEWBERRY y EINAUDI (1981) y HIGGINS (1985) indican que a 2 kb. este se transporta en forma de H_2WO_4 y en menor grado, NaHWO_4 y HWO_3^- y en condiciones de saturación pueden llegarse a transportar hasta 2000 ppm de W (FIG.104).

Aunque el fluido puede transportar metales ya en la etapa temprana, la precipitación de éstos solo se produce en la etapa intermedia. Esto es debido al incremento de la $a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2$ durante las recurrencias cálcicas, que favorece la precipitación

de scheelita (CASQUET y TORNOS, 1984), ya que de las 2-10 ppm que puede transportar un fluido en equilibrio con un granito a altas temperaturas, menos del 10% es soluble en un régimen de alta $a_{Ca^{2+}}/a_{H^{+}}^2$, sobre todo a altas presiones (NEWBERRY y EINAUDI, 1981). También influye el incremento del pH de los fluidos por reacción con los mármoles y el skarn, que favorece también la precipitación de casiterita y estannina. En este proceso es posible que influya la caída de la fF y fB de los fluidos durante la etapa intermedia, que desestabiliza los complejos de Sn y W con estos volátiles; aunque su importancia ha sido reconocida, la ausencia de datos termodinámicos ha impedido su cuantificación.

La presencia de dos generaciones de scheelita en el skarn, una de mayor temperatura, muy corroída, ligada a las recurrencias cálcicas y otra de menor temperatura ligada a los reemplazamientos tardíos con glimmerita, se explica a partir de la morfología de la curva de solubilidad de los complejos de W (FIG.104). La vuelta a un régimen de tipo magnésico tras las recurrencias cálcicas y la presencia de un máximo de solubilidad cerca de 450° (FOSTER, 1977) solubiliza parte de la scheelita I, que es posteriormente precipitada al enfriarse los fluidos.

La asociación directa del Cu y Zn con el Sn parece indicar que los metales base también se transportan en forma de cloruros; en este caso, también un incremento del pH es capaz de desestabilizar dichos complejos y precipitar los metales. La poca cantidad de Pb y Cu en el skarn parece estar motivada por la poca cantidad de éstos en el fluido, ya que al igual que ocurre en Almadenes, el incremento del pH es un mecanismo muy eficaz de precipitación.

II.8.- CONCLUSIONES SOBRE EL SKARN DEL CARRO DEL DIABLO

El skarn del Carro del Diablo es fruto del reemplazamiento de mármoles dolomíticos, y en menor grado rocas de silicatos cálcicos, por fluidos perigraníticos a favor de estructuras

ALTA TEMPERATURA	SKARN INTERMEDIO	BAJA TEMPERATURA
-----	-----	-----
T	680-520	450-300
Pl=Ph	2 kb	300-250
XCO ₂	<0.1	<0.06
logfS ₂	L -11 a -10 V -9 a -8	<0.01
logfO ₂	-32 a -30	
fHF	0.001 a 0.01	
	<0.5	

CUADRO XLII.- Tabla resumen de las condiciones de formación del skarn del Carro del Diablo. L, skarn laminar, V skarn en venas.

distensivas producidas por el mismo emplazamiento del plutón. Se ha formado en un ambiente mesozonal (2-2.5 kb) con temperaturas descendentes desde más de 650 a los 250°C, aunque la importancia de los procesos tardíos es muy accesorio. Los fluidos hidrotermales eran posiblemente hiposalinos (4.8-6.4%NaCl eq.) y pobres en CO₂, con altas concentraciones de F y B, pero fuertemente reductores y muy pobres en S₂; a medida que el skarn evoluciona estos se van haciendo progresivamente más pobres en F y B y más ricos en S₂, aunque toda la evolución se produce a fO₂ muy bajas.

Este skarn presenta muchas de las características típicas de los skarns estanníferos de tipo magnésico (e.g, ZHARIKOV, 1970, EINAUDI et al., 1981, MEINERT, 1983), tales como:

- Relación con granitos muy ácidos (75-78%SiO₂), peraluminicos y tardiorogénicos.
- Mineralogía típicamente magnésica, con presencia de condrodita y diopsido en las etapas más tempranas.
- Presencia de recurrencias cálcicas con idocrasa y scheelita.
- Relación del Sn con las etapas intermedias y tardías del skarn, aunque este está ausente en las de alta temperatura.

Sin embargo presenta unas ciertas características discriminatorias tales como:

- Poca riqueza en Fe incluso en el aposkarn, donde es frecuente la aparición de magnetita (e.g., HARRIS y EINAUDI, 1982, KWAK, 1983). El poco contenido en Fe está determinado por la baja actividad de éste en el fluido, y por lo tanto por la composición de los leucogranitos, muy pobres en Fe.
- Aparición de fluoborita en el skarn temprano y no en el intermedio o en el de baja temperatura; esto es indicativo de la relativa poca importancia de los volátiles en estos granitos. En granitos muy ricos en volátiles (ZHARIKOV, 1970), los fluidos son ricos en F y B hasta los últimos estadios del skarn.
- Ausencia de casiterita y magnetita en las recurrencias

cálcicas.

- Carácter mesozonal, frente a una formación epizonal típica de estos skarns con Sn. Esta profundidad de génesis parece ser la causa principal de la presencia de W y Sn en el skarn.

Estos skarns de tipo magnésico son menos comunes que los de tipo cálcico y cuando aparecen, lo hacen sobre dolomías y son anteriores a una eventual etapa cálcica (e.g., Costabona, GUY, 1979, Yerington, HARRIS y EINAUDI, 1982). Sin embargo, los skarns magnésicos con Sn son raros en el Macizo Hercínico y el del Carro del Diablo es el primero con Sn-W citado en la Península Ibérica.

III.- SKARNS CÁLCICOS DE WOLFRAMIO.

En el macizo del Peñalara aparecen diversos skarns de tipo cálcico con cantidades variables de wolframio que se instalan sobre mármoles y rocas de silicatos cálcicos (TORNOS, 1981, CASQUET Y TORNOS, 1984, TORNOS y CASQUET, 1985a). No presentan relación espacial directa con granitos aunque el grueso tamaño de grano y la ausencia de zonados difusionales (EINAUDI et al., 1981) permiten clasificarlos como skarns perigraníticos formados a cierta distancia de cuerpos ígneos, en este caso el granito de Rascafría-El Paular (FIG.106). De todos ellos solo se describen los más conocidos, los de la Laguna de los Pájaros, Valle del Artiñuelo y Cotos. En el resto del Sistema Central Español se han reconocido otros muchos skarns de éstas características (e.g., en Cabezas de Hierro, Mujer Muerta, Cerro de El Caloco, Revenga-Hontoria...).

III.1.- SKARNS DE LA LAGUNA DE LOS PAJAROS Y VALLE DEL ARTIÑUELO

Ambos skarns presentan características petrológicas y metalogénicas muy similares, por lo que se describen conjuntamente. No presentan ningún tipo de labores mineras y la mineralización se reduce exclusivamente a scheelita.

El skarn de la Laguna de los Pájaros está formado por grandes lentejones de potencia métrica y longitud hectométrica de color pardo intercalados entre paragneises fémicos (TORNOS, 1981). Sustituyen a niveles de rocas de silicatos cálcicos en las cercanías de unos diques aplíticos de gran tamaño que se suponen relacionados con el granito de Rascafría-El Paular (FIG.106). Estas rocas de silicatos cálcicos pre-skarn son rocas granoblásticas de grano fino y presentan un bandeo composicional centimétrico característico debido a variaciones en la proporción de los minerales: clinopiroxeno, flogopita, cuarzo, microclina y plagioclasa. El tamaño fino de grano y la asociación mineral permite discriminarlas de los skarns (TORNOS,

1981).

Los *skarns* del Valle del Artiñuelo aparecen en todo el cauce del Arroyo del mismo nombre (FIG.106), donde se encuentran sustituyendo a rocas de silicatos cálcicos asociadas a gruesos lentejones de mármoles. Aparecen como venas o masas en relación con fracturas o en contactos con los paragneises féficos encajantes. En el área los afloramientos de rocas plutónicas tardihercínicas se reducen a pequeños afloramientos aplíticos, probablemente también en relación con el granito de Rascafría-El Paular.

En estos *skarns* se han observado las siguientes etapas metasomáticas:

* Skarn de alta temperatura

- Reemplazamiento de los minerales de la roca de silicatos cálcicos, excepto a veces el clinopiroxeno ($Di_{74}Hd_{26}$, anal.112, ANEXO II), por granate rico en grossularia ($Ad_{8-14}Gros_{86-91}Sp_{0-1}$, anal.81-86, ANEXO II) y diopsido ($Di_{70-100}Hd_{0-30}$, anal.65-66, 113, ANEXO II, FIG.110).
- Crecimiento de idocrasa magnésica sobre el granate, persistiendo el clinopiroxeno estable. Junto con la idocrasa aparece scheelita en gruesos granos, fluorita y un mineral no identificado en forma de cristales zonados que reemplaza a la idocrasa. Más accesorios son la calcita, allanita y esfena. Las plagioclasas relictas de la paragénesis inicial se saussuritizan durante este proceso. Esta etapa va localmente ligada a una deformación tectónica, que produce grietas de tensión.

* Skarn de baja temperatura

- Presenta un desarrollo muy variable y fuertemente condicionado por la red previa de fracturas. En Pájaros se observa una sustitución de la asociación de alta temperatura por epidota (ps_{13} , anal.80-81, ANEXO II), cuarzo, calcita y localmente fluorita, scheelita en pequeños granos y esfena. En el valle

del Artiñuelo el aposkarn está formado por clinoanfíbol, cuarzo, epidota, albita, esfena y calcita. Esta asociación sustituye también al protolito, produciendo una cloritización de las flogopitas y sericitización de los feldespatos. Localmente se ha observado un aposkarn muy mineralizado compuesto por grandes cristales idiomorfos y cataclásticos de arsenopirita ($\text{Fe}_{0.34}\text{As}_{0.35}\text{S}_{0.314}$ anal.4, ANEXO II), con algo de pirita, pirrotina y calcopirita (con contenidos de hasta el 5% Sn) en una ganga de cuarzo, actinolita y feldespato potásico.

Finalmente, y a nivel anecdótico, en el valle del Artiñuelo se han reconocido pequeñas mineralizaciones de galena muy pura (Anal.32-33, ANEXO II) con algo de esfalerita ($\text{Zn}_{0.42-0.43}\text{Fe}_{0.08-0.09}\text{S}_{0.48-0.50}$) y calcopirita (Anal.23-23, ANEXO II) que forman venillas irregulares en mármoles calcíticos. Su relación con los skarns no está clara.

III.2.- SKARN DE COTOS

Este skarn se describe independientemente de los anteriores por presentar una mineralogía característica, rica en F, y un alto contenido en W. Aflora en el camino que va desde el Puerto de los Cotos a la Laguna Grande de Peñalara, como un lentejón de dirección $110^\circ \beta=45^\circ\text{N}$ y potencia de 3 m. Se sitúa entre los gneises bandeados y los paragneises Calderuelas (TORNOS, 1981) en el flanco inverso de un pliegue de segunda fase. Presenta un aspecto muy masivo y en él solo se reconoce un bandeo relictos, probablemente sedimentario. Está formado por un skarn de baja temperatura blanquecino, en el que se conservan zonas relictas de color verdoso del skarn de alta temperatura; esta roca está cortada, a su vez, por venas tardías de cuarzo y feldespatos y por pegmatoides irregulares (albita-cuarzo) de cronología poco clara. No se han encontrado restos del protolito, aunque la presencia de flogopita y salita relictas y la asociación mineral parecen indicar que el skarn se ha desarrollado sobre un lentejón de rocas de silicatos cálcicos y los paragneises

fémicos encajantes. Las únicas rocas ígneas que afloran en las cercanías son pequeños diques aplíticos.

Dentro del afloramiento se distinguen dos facies metasomáticas; una caracterizada por la presencia de albita y otra con predominio de minerales cálcicos. Aunque la primera parece corresponder a un skarn sobre rocas aluminicas (periskarn) y la segunda sobre rocas de silicatos cálcicos (exoskarn), el límite original entre ambas litologías es difícil de definir, pues la segunda avanza a costa de la primera.

III.2.1.- El exoskarn

El exoskarn presenta la siguiente sucesión mineral:

* Skarn de alta temperatura

- Skarn diopsídico formado por diopsido ($\text{Di}_{91-98}\text{Hd}_{2-9}$, anal.61-64, ANEXO II, FIG.110) de grano fino, en agregados en mosaico con muy poca grossularia (ligeramente anisótropa) y scheelita de grano muy fino intersticiales. Localmente se observan flogopitas orientadas y clinopiroxenos algo más férricos que forman bandas subparalelas a la foliación regional y que posiblemente sean minerales relictos del protolito (Roca de silicatos cálcicos).
- Skarn de idocrasa: Está formado por gruesos cristales de idocrasa ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0.26-0.35$, $2-2.3\% \text{F}$, anal.13-15, ANEXO II) no orientados y localmente en rosetas, con scheelita intersticial y localmente zonada en cristales alotriomorfos muy gruesos (hasta 2 cm.).

Ambas asociaciones parecen ser coetáneas y entre ellas se observan complejas relaciones de sustitución.

* Skarn de baja temperatura

Sustituye irregularmente al de alta temperatura y está formado por:

- Una alteración predominante compuesta por un agregado irregular de fluorita, sericita, scheelita en minúsculos

granos diseminados y cuarzo.

- Pequeñas masas de clinozoisita diseminadas.
- Venas de tremolita ($Fe/Fe+Mg = 0.04$, anal.98, ANEXO II) uralítica con cuarzo y fluorita. Esta asociación está asociada a un proceso de fracturación frágil.
- Venas de albita y cuarzo.

III.2.2.- El periskarn

Sustituye con un contacto absolutamente neto al paragneis, desarrollándose el frente metasomático a favor de la esquistosidad. Se observa la siguiente sucesión:

- Oligoclasa en gruesos cristales afectados por una albitización irregular (An_{0-5}) en cristales milimétricos no orientados. Como intersticiales aparece cuarzo, esfena muy idiomorfa (dentro de la plagioclasa), apatito y algo de diopsido. Este último es ligeramente tardío al resto de la asociación.
- Sustitución del clinopiroxeno por clinoanfíbol verdoso uralítico (tremolita-actinolita?).
- Masas de cuarzo ligeramente deformado con clinozoisita (que sustituye a la plagioclasa) y fluorita.
- Sericita tardía (6-9% parag., anal.45-45, ANEXO II) en venillas con fluorita y scheelita o sustituyendo a la plagioclasa.

Finalmente, ambos tipos de skarn están cortados por venillas con prehnita, carbonatos, cuarzo, scheelita y fluorita. Aunque la scheelita está casi exclusivamente ligada al exoskarn, muestra una cierta preferencia a precipitar en las zonas más inmediatas al contacto con el periskarn.

III.3.- Condiciones de formación

Estos skarns presentan una asociación mineral similar a la del skarn cálcico sobre rocas de silicatos cálcicos del Carro del Diablo y una relación espacial clara con diques aplíticos ligados al granito de Rascafría - El Paular, por lo que se asumen unas condiciones de presión similares a las del skarn

magnésico del Carro del Diablo. La semejanza de paragénesis con este skarn parece indicar que también se ha formado entre 600 y 200°C, en un ambiente pobre en CO₂, y rico en F; no se pueden determinar las condiciones de fO₂ y fS₂.

La scheelita muestra una distribución muy irregular aunque, al igual que en el Carro del Diablo, aparece una de grano grueso de alta temperatura, y otra de grano fino, más abundante de baja temperatura. El volumen de la mineralización parece depender del grado de retrogradación y de la cantidad de F del skarn; así el skarn de Cotos, que es el que presenta mayor retrogradación y mayor cantidad de fluorita e idocrasa rica en flúor, es el que está más mineralizado. Esta relación directa de la fluorita con la scheelita parece sugerir un transporte en forma de complejos fluorurados. La poca capacidad de transporte de otros metales mediante estos complejos fluorurados (e.g., BARNES, 1979, JACKSON y HELGESON, 1984) y la poca efectividad de la precipitación de éstos a altas presiones (EUGSTER, 1985) puede explicar el enriquecimiento exclusivo en W de estos skarns. Esta relación W-F ha sido puesta de manifiesto por diversos autores (STEMPROK, 1982, SAAVEDRA, 1987), pero son necesarios estudios termodinámicos de detalle para definirla con mayor precisión.

III.3.- CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS CÁLCICOS DEL MACIZO DE PEÑALARA

Estos skarns presentan unas características comunes:

- Se desarrollan sobre rocas de silicatos cálcicos producto del metamorfismo regional previo.
- Presentan un carácter distal con respecto a los cuerpos graníticos, apareciendo únicamente en relación con aplitas.
- La mineralogía es típicamente cálcica y muy pobre en Fe; la fluorita es, por lo general, un mineral abundante.
- El único mineral metálico es la scheelita, que aparece en proporciones muy variables de un skarn a otro.

Estas características son típicas de los skarns cálcicos de W

de tipo reducido (EINAUDI et al., 1981).

Su localización alrededor del stock de Rascafría - El Paular, a distancias de hasta 5 km y su relación con diques aplíticos ligados al mismo, sugiere que estos skarns son equivalentes distales y cálcicos de los skarns de W-Sn, formados en el inmediato contacto del granito. La zonación mineral que se deduce, con el Sn precipitado en proximidad al contacto y el W hasta a cierta distancia del mismo, parece sugerir mayor capacidad de transporte hidrotermal del W frente a la del Sn.

IV.- SKARNS CALCICOS DE HIERRO

Los skarns férricos son escasos en el Sistema Central. Destaca el indicio del Arroyo Zancado, en el que existen labores mineras de considerable magnitud; a nivel comparativo se describen otros dos pequeños skarns, el de Valdemartín de Fe-Sn y el de la Paradilla, también de Fe.

IV.1.- EL SKARN DE ARROYO ZANCADO

IV.1.1.- Introducción y aspectos generales.

Se encuentra situado en la vertiente norte del cerro de El Caloco al Sur de Vegas de Matute (Segovia, FIG.118), y sobre él se localizan diversos zanjones y abundantes escombreras que indican una actividad minera de cierta importancia, presumiblemente de la época romana.

El skarn se desarrolla sobre una compleja serie muy replegada de paragneises, mármoles y rocas de silicatos cálcicos que forman un cuerpo lenticular estirado rodeado de ortogneises glandulares. Todo ello se encuentra dentro de una amplia banda de cizalla sinmetamórfica de edad hercínica (sinF₂, VILLASECA, 1983, CAPOTE, 1985); el metamorfismo regional en este sector es de alto grado, alcanzándose localmente condiciones granulíticas. En las cercanías aparecen pequeños cuerpos de rocas dioríticas previas al plutonismo granítico hercínico del Sistema Central (FUSTER et al., 1981a, VILLASECA, op.ct.). Aunque todo el macizo metamórfico de El Caloco se encuentra rodeado por granitoides hercínicos, las únicas rocas ígneas tardihercínicas visibles en las cercanías son diques de pórfido (FIG.119).

Los aspectos geológicos generales del macizo de El Caloco han sido tratados por NAVIDAD y PEINADO (1977), FUSTER et al. (1981a y b), BELLIDO et al. (1981) y VILLASECA (1983). Sobre el propio skarn existe un trabajo previo de FUSTER et al. (1981a) y unos estudios someros realizados por NAVIDAD y VILLASECA (1983) y

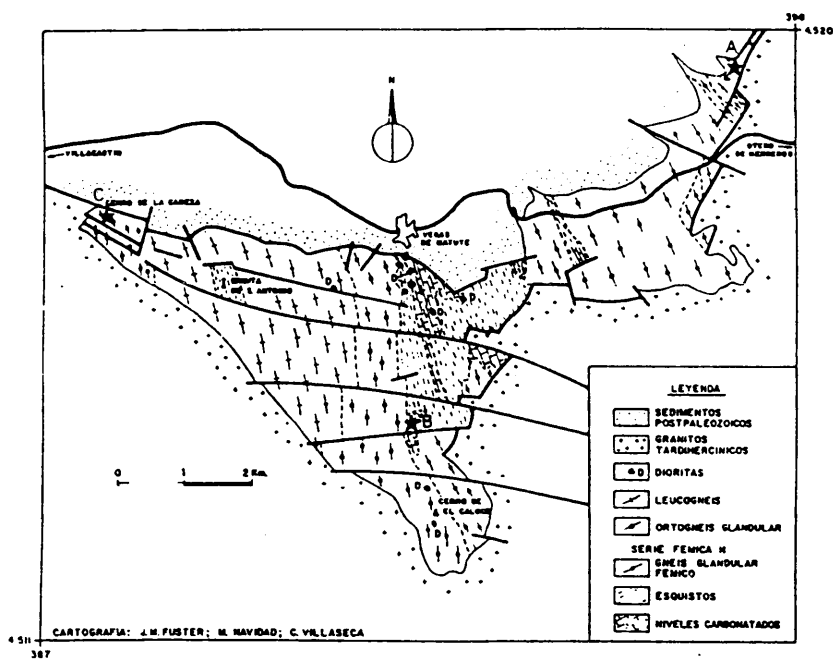


FIG.118. - Esquema geológico del Macizo metamórfico de El Caloco (de FUSTER et al., 1981a) (A) Skarn de Almadenes (B) Skarn de Arroyo Zancado (C) skarn de La Cabeza.

VILLASECA (1983); este último relaciona este skarn con la intrusión de rocas dioríticas a favor de zona una zona de cizalla durante la fase 3 hercínica. Finalmente, nuestras conclusiones previas han sido publicadas en TORNOS y CASQUET (1985a) y CASQUET y TORNOS (1989), dentro de un esquema general sobre los skarns del Sistema Central.

IV.1.2.- Descripción del skarn.

El skarn constituye un lentejón subparalelo a la esquistosidad regional, con dirección submeridiana y cerca de 40°E de buzamiento, con 1 km. de longitud total y un máximo de 800 m. de anchura; hacia el Sur desaparece rápidamente entre los gneises, mientras que hacia el Norte se adelgaza progresivamente hasta desaparecer. El skarn se instala sobre grandes lentejones muy replegados de rocas de silicatos cálcicos (Plag+Clpx+Esf), con volúmenes más accesorios de gneises anfibólicos, rocas de tipo gabroide y mármoles (FIG.119).

Todo este conjunto de litologías cálcicas está rodeado por paragneises féficos, que pueden llegar a tener tan solo 2-3 m. de potencia y que están, a su vez, rodeados por gneises glandulares féficos; en la zona Sur este conjunto litológico define una serie de pliegues agudos de tipo intrafolial ligados a la banda de cizalla dúctil. En las cercanías del skarn los gneises están fuertemente hidrotermalizados, con alteración de los ferromagnesianos a clorita y de los feldespatos a sericita.

El afloramiento de Arroyo Zancado está cortado por un dique de pórfido granítico (FIG.119) con borde de enfriamiento afanítico y de potencia entre 20 y 25 mt con dirección 120° y buzamiento de 70-80° al NE; sobre este pórfido se desarrolla un periskarn de granate, piroxeno y epidota.

Los skarns se han dividido en base a sus relaciones con la deformación; uno temprano, muy deformado y local (paleoskarn), y otro mucho más tardío posterior a la deformación y a los diques

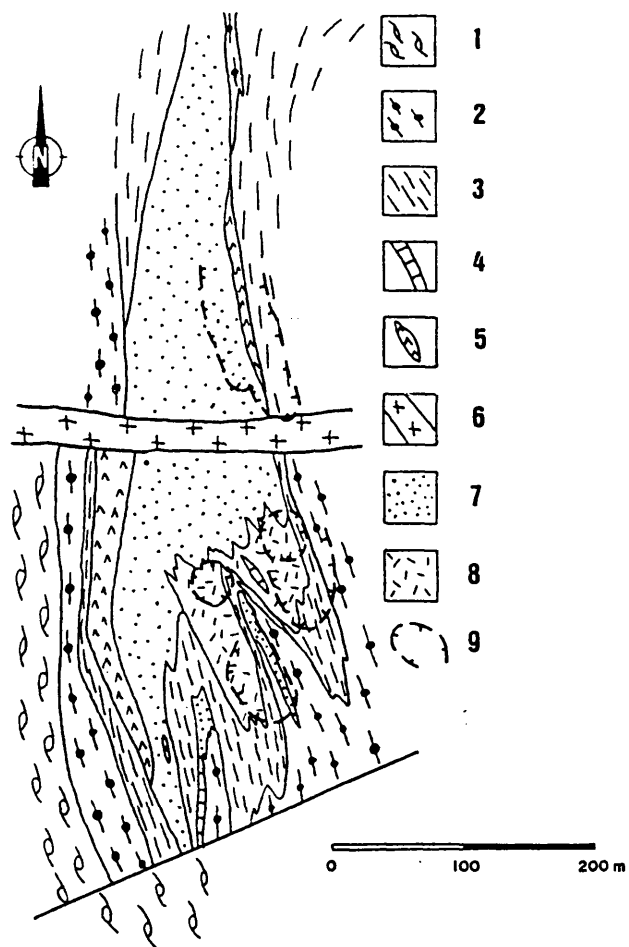


FIG.119.- Esquema cartográfico del skarn de Arroyo Zancado. (1) Ortogneises glandulares (2) Gneis glandular fémmico (3) Paragneises fémmicos (4) Rocas de sillicatos cálcicos (5) Gabroides y paleoskarn (6) Diques de pórfido (7) Skarn de alta temperatura (8) Skarn de baja temperatura (9) Labores mineras.

de pórfido (Pérmico, HUERTAS, 1985), nada deformado y dominante, donde se concentra la mineralización.

IV.1.2.1.- El paleoskarn.

Aparece como masas muy compactas, de color gris verdoso y textura milonítica que presentan un carácter relictivo, ya en su mayor parte ha sido sustituido por el skarn tardihercínico. Debido a su pequeño tamaño no ha sido posible distinguirlo en la cartografía de la FIG.119.

En detalle la roca es de grano muy fino y está formada por una alternancia de niveles ricos en piroxeno y plagioclasa en los que se observan porfidoblastos de granate fuertemente deformados y con sombras de presión. La intensa deformación y el hecho de que estén cortados por el skarn tardío, de composición totalmente distinta, permiten interpretarlos como ligados al desarrollo de la banda de cizalla sinF₂ que afecta a esta parte del macizo de El Caloco (VILLASECA, 1983, CAPOTE, 1985).

Este paleoskarn es producto de la sustitución metasomática de unas rocas básicas que hemos denominado "gabroides" y que en el Arroyo Zancado aparecen como lentejones dentro de los paragneises félicos, mostrando una zona interna granuda que por deformación milonítica pasa hacia el exterior a verdaderos gneises anfibolíticos.

El núcleo de estos lentejones está compuesta por un agregado granudo de bytownita (An₇₇₋₈₆, anal.7-15, ANEXO II)), en parte sustituida por granate (Ad₃₄₋₃₅ Py₁ Gr₆₂₋₆₃ Sp₁₋₃ Alm₀₋₃, anal.112-114, ANEXO II), y clinopiroxeno (Hd₆₆₋₇₅ Jo₄₋₅ Di₂₁₋₂₈, anal.76-83, ANEXO II, FIG.120) que también localmente corre a la plagioclasa; muy localmente se ha observado algo de scheelita. Las relaciones geológicas y la textura de la roca sugieren que esta roca podría tratarse de una antigua roca básica metasomatizada (TORNOS y CASQUET, 1985a).

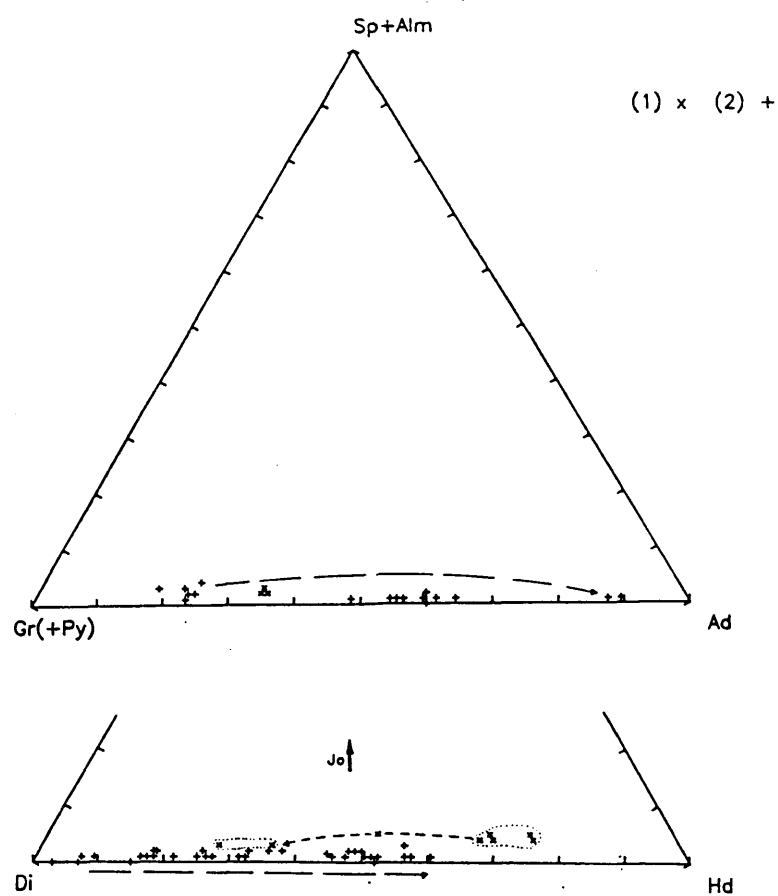


FIG.120.- Composición de granates y piroxenos en el skarn de Arroyo Zancado (1) Paleoskarn, con tendencia al incremento en Mg de los piroxenos (2) Skarn tardío, con incremento progresivo del Fe en piroxenos y granates.

Hacia el borde se observa un incremento de la deformación y aparición de texturas de deformación dúctil y recrystalización dinámica, probablemente sincrónica con la F_2 , con desarrollo de microtexturas "augen" con espectaculares sombras de presión en el caso de los granates. La roca adquiere un aspecto bandeado milonítico con concentración, acintamiento y recrystalización del clinopiroxeno que se enriquece en $Mg/Mg+Fe$, mientras que disminuye su contenido en Mn (Hd_{25-45} $Jo_{0.5-2}$ $Di_{54-74\pm}$ anal.88-91, ANEXO II, FIG.120). Los cristales de plagioclasa presentan intenso maclado tectónico y bordes con textura en mortero, mientras que la de la matriz recrystaliza a grano más fino; toda ella conserva la composición original. Durante la deformación se forma algo de cuarzo y esfena rica en Al que se concentran en los planos de cizalla, y abundante apatito diseminado en la roca. Finalmente existe una alteración tardía a sericita, clinozoisita y anfíbol atribuible al metamorfismo regional retrógrado (F_3 o F_4 ?).

Entre el skarn tardío y el gabroide aflora un lentejón de 4x2 m. de roca muy densa formada por plagioclasa y cuarzo con biotita que pseudomorfiza a un mineral desconocido y abundante cordierita. El cuarzo presenta una recrystalización tardía total con corrosión del resto de los minerales y localmente intercrecimientos simplectíticos con la biotita. La cordierita aparece en gruesos cristales poligonales que en su núcleo tienen pequeños cristales muy corroídos y esqueléticos de sillimanita. Como accesorios hay apatito y circón; al igual que las otras, la roca presenta algo de cloritización y sericitización tardía.

IV.1.2.2.- El skarn tardihercínico.

Se desarrolla de manera irregular sobre las rocas de silicatos cálcicos, gneises, mármoles y en menor grado sobre el paleoskarn antes citado. La sustitución sigue los contactos litológicos y fracturas, con morfologías de tipo capa y vena.

- El skarn de alta temperatura

El skarn de alta temperatura tiene un carácter masivo y su composición parece depender de la del protolito sobre el que se forma. Este skarn sustituye a los protolitos de la siguiente manera:

* Sobre la roca de silicatos cálcicos se observa la siguiente sucesión de transformación:

- Una pequeña zona de sericita sobre la plagioclasa.
- Crecimiento de cristales de piroxeno que corroen a la plagioclasa.
- Una sustitución de la roca por una masa de grano grueso y en mosaico de clinopiroxeno (zona del piroxeno) sustituida posteriormente por las zonas del granate e idocrasa.

* En los gneises y paragneises félicos la sustitución es:

- Sustitución del feldespato potásico por sericita y epidota? con cloritización de la biotita.
- Sustitución de toda la roca mediante un contacto neto por la zona del granate e idocrasa. La sustitución se realiza preferentemente a favor de planos de foliación.

* El paleoskarn es sustituido mediante venillas o contacto neto por el skarn tardío, bien por la zona del granate o la del clinopiroxeno.

* No se han encontrado texturas de sustitución sobre el mármol. Estos datos sugieren la existencia de una zonación metasomática a lo largo del contacto entre los gneises y las rocas de silicatos cálcicos:

gneis		Zona del		Zona del		RSC
		Granate e		Piroxeno		
		Idocrasa				

muchas veces trastocadas por la alteración retrógrada a favor del contacto. Localmente se llega a reconocer un bandeo con niveles alternantes de granate y piroxeno debido probablemente a la existencia de diferencias composicionales previas. Este desarrollo es característico de periskarns de tipo vena,

desarrollados lateralmente a partir de un contacto litológico que ha servido de canal para los fluidos.

** Zona del piroxeno*

Se desarrolla preferentemente sobre las rocas de silicatos cálcicos y está formada por clinopiroxeno idiomorfo cuyas variaciones de tamaño de grano (cristales de 0.5 a 1 mm.) parecen definir el bandeo relictos del protolito. Evoluciona progresivamente a tipos más férricos (zonado a nivel de cristal y a escala mesoscópica, desde $Di_{84}Jo_1Hd_{15}$ a $Di_{39}Jo_1Hd_{60}$, anal.67-75, 84, 87, ANEXO II, FIG.120). Como accesorios aparecen allanita, minerales radiactivos (monacita, xenotima?) y esfena. En algunas muestras existe una pequeña deformación con recristalización en mortero del piroxeno.

** Zona del granate*

Es la más extensa en el skarn de alta temperatura. El granate engloba y sustituye rápidamente al piroxeno de la zona del piroxeno (solo al más rico en Fe), o sustituye directamente a rocas silicoaluminicas (gabroide, paleoskarn o gneises). En ambas rocas se presenta inicialmente como cristales aislados idiomorfos de granate (1-5 mm) siguiendo los planos de la foliación; el resultado final de la sustitución son masas granate que conserva relictos la fábrica planar previa. Al igual que la zona del piroxeno, presenta un progresivo enriquecimiento en Fe ($Ad_{18}Py_1Gr_{78}Sp_3$ a $Ad_{89}Py_3Gr_7Sp_1$, anal.102-111, ANEXO II, FIG.121). En los cristales individuales este zonado se manifiesta en un núcleo incoloro e isótropo y bordes de color salmón con anisotropía en sectores.

** Zona de la idocrasa*

Coincidente con las últimas etapas de crecimiento del granate y en equilibrio únicamente con el piroxeno más hedembergítico, aparece abundante idocrasa férrica (Anal.16-20, ANEXO II) en bellos cristales idiomorfos zonados, junto con magnetita y allanita.

Finalmente, existen venillas rellenas de un granate andradítico muy anisótropo en maclas polisintéticas con cantidades variables de epidota y cuarzo.

- El skarn de baja temperatura y mineralizaciones asociadas

Se desarrolla sobre el paleoskarn y sobre el skarn tardío de alta temperatura, concentrándose principalmente en las zonas de charnela de los pliegues anteriores (FIG.119) o a favor de fracturas paralelas al dique de pórfido. Forma masas muy homogéneas, no deformadas, de color verde oscuro a negro y muy mineralizadas (hasta 90% de metálicos, principalmente magnetita).

Presenta un carácter muy monótono, con formación de una única zona de anfíbol compuesta por una masa granuda de gruesos cristales de clinanfíbol cálcicos muy ricos en Cl (hasta un 1.6%) y parte de ellos subsilícicos (ferropargasitas y en menor grado submagnesiohastingsitas, hastingsitas y subferropargasitas, anal.99-126, ANEXO II). Esta zona sustituye preferentemente a la del piroxeno y en menor proporción a la del granate, aunque es corriente encontrar al anfíbol relleno de cavidades intersertales en éste.

La mineralización está formada por magnetita idiomorfa masiva a intersticial en el anfíbol y muy rica en Sn (hasta 0.3% Sn, anal.13-14, ANEXO II), con inclusiones muy pequeñas y de distribución muy irregular de piritita y calcopiritita.

Finalmente existe una alteración hidrotermal tardía consistente en:

- Una sustitución del granate por calcita, cuarzo y epidota.
- Relleno de microcavidades y sustitución del anfíbol por tremolita y cloritas.
- Venas hidrotermales de cuarzo.

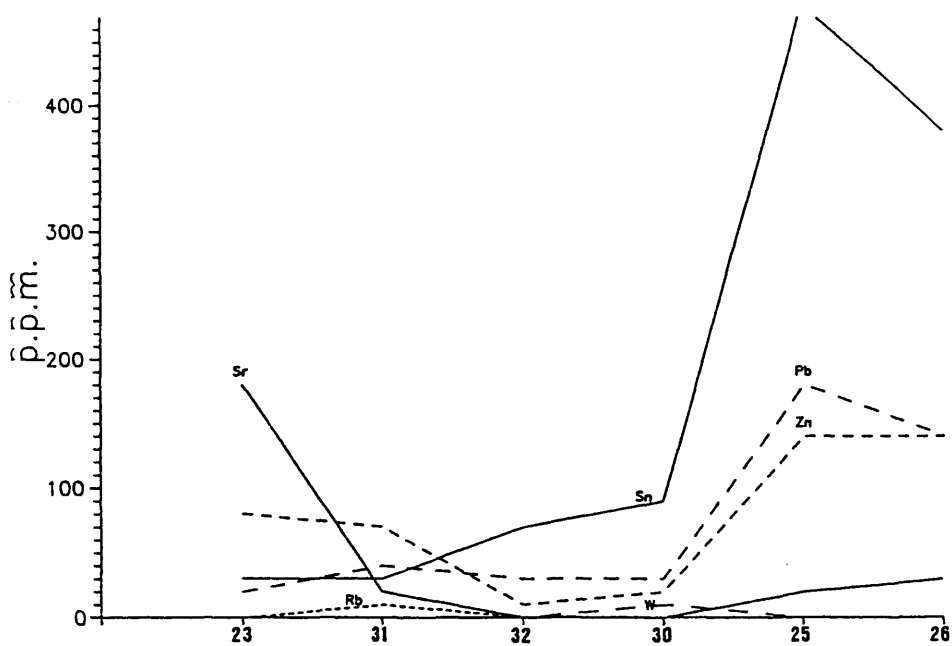


FIG.121.- Geoquímica de elementos menores en el skarn de Arroyo Zancado. (23) Gabroide deformado (31) Gabroide (32) Skarn granatítico (30) Skarn granatítico (25) Skarn piroxenítico y anfibólico (26) Skarn anfibólico mineralizado.

En los gneises se observa una sustitución tardía de los feldespatos por sericita y el desarrollo de un periskarn de baja temperatura con epidota y clorita (con circón y apatito).

IV.1.3.- Geoquímica del proceso metasomático

El muestreo realizado en el skarn del Arroyo Zancado es insuficiente para definir con precisión una columna metasomática tan compleja, por lo que solo se abordan aspectos de la geoquímica de elementos menores que permitan caracterizar el skarn. Una visión parcial se obtiene a partir del perfil de la FIG.121 en el que se ha proyectado una roca de tipo gabroide (KS-31) junto con su equivalente milonítico (KS-23) como representantes del paleoskarn y un conjunto de rocas (de protolito desconocido) progresivamente más evolucionados hacia la derecha (KS-32, KS-30, KS-25 y KS-26) correspondientes al skarn tardío.

El paleoskarn no muestra enriquecimiento apreciable (<100 ppm) en ningún elemento metálico. El skarn tardihercínico se caracteriza por tener contenidos muy bajos de elementos metálicos, con menos 10 ppm de W, entre 30 y 180 ppm de Pb y entre 20 y 140 de Zn; solo el Sn está considerablemente enriquecido (entre 30 y 480 ppm). Los mayores contenidos en elementos metálicos se concentran en el skarn de baja temperatura, tal como muestra la FIG.121; los contenidos tan bajos en el paleoskarn y en los protolitos permiten suponer un origen externo para estos metales. Al igual que ocurre en el skarn de Almadenes, existe una correlación positiva entre el Sn-Zn-Pb (0.8-0.9), mientras que el W muestra una de tipo negativo (-0.15 a -0.21) con los otros metales (CUADRO XVI).

IV.1.4.- Interpretación fisicoquímica del proceso metasomático durante el skarn tardío

La monótona composición del skarn de Arroyo Zancado, formado por silicatos con amplia variabilidad composicional y escasos minerales metálicos hace que las condiciones de formación de

éste sean difíciles de precisar.

IV.1.4.1.- Rango de presiones.

La posterioridad del skarn tardihercínico respecto a los pórfidos, a su vez manifestación de las últimas etapas del magmatismo en el SCE, y el gran desarrollo volumétrico del skarn de baja temperatura sugieren que el skarn se ha formado a presiones bajas y probablemente similares a las de los skarns polimetálicos (Cap.V), por lo que se estiman en un rango probable de 0.5-1 kb.

Se ha realizado un estudio preliminar de inclusiones fluidas sobre los clinopiroxenos y granates del skarn tardío. Debido al pequeño tamaño de éstas y a las características ópticas del granate y piroxeno, solo se han podido obtener unos pocos datos de temperatura de homogeneización y aún menos de fusión del hielo. Mientras que en el caso del granate ninguna de las inclusiones ha homogeneizado a menos de 550°C, límite máximo de trabajo del equipo instrumental (platina CHAIXMECA), en el caso del piroxeno las inclusiones fluidas han homogeneizado entre 436 y más de 550°C, e indistintamente en fase vapor y fase líquida, sugiriendo que la formación del skarn de alta temperatura podría estar ligado a procesos de ebullición. Las temperaturas de última fusión de hielo han variado entre -12° y -6°C, indicando salinidades entre 9.2 y 12%NaCl eq., muy acordes con la evolución de la curva crítica del sistema NaCl-H₂O (KNIGHT y BODNAR, 1989). En estas condiciones la presión hidrostática puede ser estimada a partir de la curva crítica del sistema NaCl-H₂O (KNIGHT y BODNAR, op.ct.), la cual indica presiones de fluidos del orden de 400-700 bars. Esto sugiere que la presión hidrostática durante la formación de este skarn era similar a la litostática.

IV.1.4.2.- Temperaturas de formación.

Las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas en procesos de ebullición son equivalentes a las

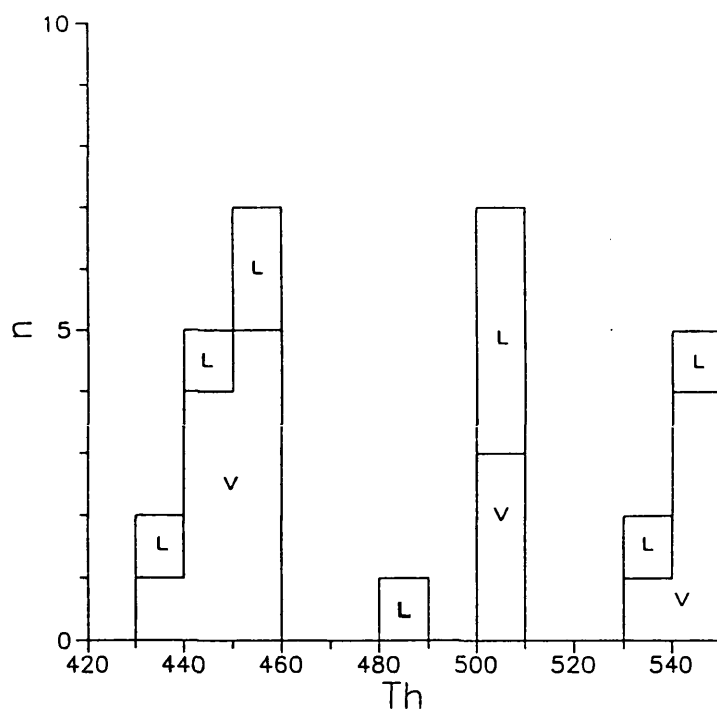


FIG.122.- Temperaturas de homogeneización de inclusiones fluidas en clinopiroxenos del skarn de Arroyo Zancado. (L) Homogeneización en líquido. (V) Homogeneización en vapor.

temperaturas de atrapamiento, por lo que estas temperaturas (436 a más de 550°C, FIG.122) obtenidas pueden considerarse de formación del skarn de alta temperatura. Estos rangos son concordantes con un máximo de temperatura definido por la de intrusión del pórfido, cercana a unos 750°C.

La idocrasa Mg es estable en un rango de temperatura entre los 720 y 420°C (HOCHHELLA et al., 1982); este dato ha de tomarse con reservas ya que el alto contenido en Fe de las idocrasas de Arroyo Zancado posiblemente amplíe de una manera considerable este campo de estabilidad.

El límite superior de estabilidad de la ferropargasita para fO₂ entre el QFM y NNO se encuentra cerca de los 500-540°C (GUILBERT, 1966), mientras que la temperatura mínima de formación de skarns anfibolíticos de similares características es de alrededor de 400°C (Van der MARCKE y VERKAEREN, 1985).

IV.1.4.3.- Composición de la fase fluída.

En las inclusiones fluídas no se ha detectado CO₂ a temperatura ambiente, lo que implica que a estas temperaturas de formación, la fracción molar de CO₂ del fluido es muy baja, inferiores a 0.05 (HEDENQUIST Y HENLEY, 1985). Esta baja XCO₂ determinada por la inclusiones fluídas es concordante con la ausencia de calcita y abundancia de idocrasa, epidota y anfíboles férricos, minerales característicos de ambientes pobres en CO₂.

Los datos preliminares de inclusiones fluídas indican que el skarn de alta temperatura se ha formado a partir de fluidos algo salinos (entre 9 y 12%NaCl eq.). aunque siempre subsaturados ya que no se han encontrado cristales hijos. La presencia de abundante Cl en los anfíboles sugiere que los fluidos durante la formación del skarn de baja temperatura eran también bastante salinos (DICK y ROBINSON, 1979).

La fugacidad de azufre está limitada a alta temperatura por los campos de estabilidad de la andradita y hedembergita por un lado y la estabilidad de la esfena y magnetita por otro, de una manera similar al skarn de Almadenes.

La aparición de magnetita, pirita y calcopirita en el aposkarn define un rango de fO_2 y fS_2 , aunque la ausencia casi total de datos termodinámicos sobre estos anfíboles no permite precisar más. La ausencia de ilvaíta en un aposkarn tan rico en hierro solo puede ser explicada por:

- * Exceso de aluminio en el sistema que inhiba su formación a costa de los anfíboles.
- * Fugacidades de oxígeno suficientemente altas que inhiban la formación de ilvaíta (temperatura inferior a 460-490°C y fO_2 superior a 10^{-25} bars).

La fF y la fCl en el fluido son difíciles de evaluar en cuanto que no se conocen los coeficientes de reparto entre F y Cl y los minerales descritos. Sin embargo, la proporción entre estos dos elementos puede ser estimada ya que su contenido en los minerales es proporcional a la relación fHF/fH_2O y $fHCl/fH_2O$ del fluido (SMEDT et al., 1984). Los contenidos en F (0.5 a 1.9 en la idocrasa, 0.25 a 0.57 en el granate, 0.002 a 0.02 en el piroxeno y 0.166 a 0.18 en el anfíbol) y Cl (0.04 a 0.44 en el anfíbol) y los datos aproximados de reparto $F-Cl$ en los minerales (VOLFINGER et al., 1985, SISSON, 1987) sugieren valores extremadamente altos de la fCl y elevados de fF . Esta fCl anormalmente alta es discriminatoria frente a los otros skarns estudiados, donde los fluidos son mayoritariamente hiposalinos.

El origen de la magnetita es el resultado de un continuo incremento del Fe en las disoluciones, tal como se manifiesta en el zonado y evolución del granate y piroxeno, combinado con la destrucción de estos minerales (los del paleoskarn y skarn tardío de alta temperatura) durante el desarrollo del aposkarn,

tal como ha sido demostrado por CASQUET (1980). Esta Fe puede proceder, en su mayor parte, de la alteración metasomática de los gabroides o de las rocas básicas cercanas (FUSTER et al., 1981b). La conjunción espacial tan directa de rocas ígneas básicas y skarns férricos en un área tan pequeña del Sistema Central parece indicar que éstas últimas son el factor condicionante principal (CASQUET y TORNOS, 1989).

IV.1.5.- Cronología del skarn y relaciones con el plutonismo hercínico

La relación del skarn mineralizado de Arroyo Zancado con los pórfidos que cortan el macizo de El Caloco indica que éste es claramente tardihercínico y sincrónico y/o posterior a estos. Dado que estos diques de pórfido cortan a los granitos del grupo G4, cuya edad es Pérmica (IBARROLA et al., 1988), resulta claro que estos skarns son probablemente de esta edad.

El paleoskarn presenta unas texturas miloníticas muy bien definidas y una foliación paralela a la regional, por lo que lo interpretamos como previo o quizás sincrónico con la fase 2 hercínica.

IV.2.- OTROS SKARNS FERRICOS

IV.2.1.- El skarn de Valdemartín

Este skarn es representativo de un conjunto de pequeños skarns que aparecen dentro de un conjunto de paragneises féficos con intercalaciones de cuarcitas, rocas de silicatos cálcicos y anfibolitas situados geológicamente sobre la zona de cúpula del leucogranito de la Pedriza, y geográficamente en la divisoria de las Cabezas de Hierro. El skarn que se describe aquí aflora en el mismo collado de Valdemartín.

Aunque las condiciones de afloramiento son muy malas, el skarn aparece como lentejones de color vered oscuro y pardo, no orientados, de potencia métrica y dirección 20° dentro de paragneises féficos a su vez rodeados por gneises glandulares

fémicos.

El skarn está formado por un granate grandítico idiomorfo muy retrogradado a una mezcla de cuarzo típicamente hidrotermal en gruesos cristales, junto con un anfíbol de tipo grunerítico (Anal.127-134, ANEXO II, FIG.111) rico en Al, apatito, grafito, esfena y metálicos. El mineral metálico predominante es la magnetita (Anal.11-12, ANEXO II), que aparece bien como cristales idiomorfos martitizados con abundantes inclusiones de calcopirita, bien como cristales aciculares más tardíos (sustitución de hematites?) sin gotas de calcopirita. Intersticial entre la magnetita y el cuarzo o ligada al anfíbol aparece abundante casiterita (hasta 0.26%Sn en roca total) en cristales idiomorfos zonados. Finalmente existe una silicificación tardía en forma de venillas.

No se ha observado el protolito del skarn, pero la asociación Fe-Sn indica que este skarn guarda similitudes genéticas con el de Arroyo Zancado. La existencia de una mineralogía subcálcica durante el aposkarn con abundante magnetita sugiere unas condiciones de formación muy específicas para estas rocas. Tal como indicamos previamente (TORNOS y CASQUET, 1984) este skarn probablemente está relacionado con metasedimentos silíceos ricos en Fe y carbonatos, parecidos a los citados por BESSON (1973) en los Pirineos; este protolito sería el que aportaría el Fe, mientras que el Sn sería una impronta geoquímica producida por los granitos cercanos.

IV.2.2.- El skarn de la Paradilla

El skarn de la Paradilla se encuentra en las cercanías de Santa María de la Alameda (IGME, 1984) y se desarrolla sobre rocas de silicatos cálcicos, anfíbolitas y mármoles asociados a pargneises fémicos y ortogneises prehercínicos.

El skarn aparece formando un lentejón que se acuña rápidamente, de dirección 130° y un buzamiento de 25°S llegando

a tener 4 mt de potencia. La facies de alta temperatura está formada por cristales de hedembergita-diopsido idio a subidiomorfos de hasta 1 mm. de tamaño. con granate y cuarzo intersticiales.

La alteración hidrotermal de este skarn da lugar a una masa de clinoanfíbol muy pleocróico pardo a verde con abundante magnetita intersticial. Finalmente existe una retrogradación tardía muy intensa a magnesita, talco, calcita, montmorillonita y clinozoisita en relación con una fractura NE-SW.

IV.III.- CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS CALCICOS DE HIERRO.

Estos skarns parecen haberse formado en un ambiente epizonal, a temperaturas relativamente altas (entre 700 y 300°C), en un ambiente de fO_2 y fS_2 intermedias (entre el tampón HM y el campo de estabilidad de la ilvaíta y en el campo de la Py - Cpy respectivamente). Un rasgo característico de estos skarns es la elevada fCl durante su formación.

Sus características más destacadas son:

- Mineralización predominante de magnetita.
- Temperaturas de formación elevadas, generalmente superiores a los otros tipos de skarn.
- Fluidos algo salinos y pobres en CO_2 .
- Presencia de anfíboles pobres en sílice, típicos de ambientes ricos en Al y/o Fe, a veces con altos contenidos en Cl.
- Relación directa con protolitos ricos en Fe.

Estas características, así como la composición y evolución del granate y piroxeno en el skarn, permiten encuadrar sin género de dudas estos indicios dentro de los skarns cálcicos férricos de EINAUDI et al. (1981). Sin embargo, aunque estos skarns pueden aparecer en cualquier ámbito geodinámico, suelen estar relacionados con rocas ígneas básicas a intermedias de ambiente pre a sincolisión capaces de aportar grandes cantidades de Fe al sistema hidrotermal (e.g., skarns del SW de España,

CASQUET y TORNOS, 1989). Asimismo, la presencia de protolitos ricos en Fe es capaz de generar skarns férricos desconectados de este tipo de magmatismo, como ha sido descrito por MEINERT (1983) y demostrado isotópicamente por ROSE et al. (1985). Este tipo de skarns que han sido citadas en diversas zonas del mundo (e.g., SHIMAZAKI, 1982, SHIMAZAKI et al., 1982, TOULHAUT, 1982, MEINERT, 1984, Van der MARCKE y VERKAEREN, 1985, ROSE et al., 1985, CASQUET y TORNOS, 1989).

El elevado contenido en Sn en estos skarns se interpreta como resultado de la relación de éste con granitos mineralizados en Sn, típicos del Macizo Hercínico, que son capaces de sobreimponer una impronta estannífera al carácter férrico del skarn (Van der MARCKE y VERKAEREN, op.ct., CASQUET y TORNOS, op.ct.); así, el Sn aparece dentro de la red de la magnetita, granate, epidota, anfíbol o como casiterita, estannina o malayaita.

V.- SKARNS CALCICOS POLIMETALICOS

En las cercanías del skarn de Almadenes aparecen otros skarns con características muy similares a éste (FIG.2 y 3); presentan un carácter aparentemente distal con respecto a los granitos mineralizadores y tienen una asociación metálica de Zn-Cu-W-Sn. En todos ellos el skarn de baja temperatura está mucho menos desarrollado que en el de Almadenes, por lo que muchas de las características obliteradas por la zona de cizalla de Almadenes pueden ser observadas aquí.

Los tres skarns más importantes son los de Hondalizas, Revenga y La Cabeza, sobre los que las compañías mineras CHARTER EXPLORACIONES S.A. y SAN ALBIN S.A. han realizado diversas campañas de sondeos.

V.1.- EL SKARN DE HONDALIZAS

El skarn de Hondalizas se encuentra situado en el paraje del mismo nombre, en la vertiente N de la Sierra del Quintanar y a unos 4 km. al ESE del skarn de Almadenes (FIG.3 y 123). Presenta grandes similitudes con éste, aunque su interés económico parece mucho más reducido, ya que es de menor tamaño y existen grandes volúmenes de mármoles sin skarnificar. La compañía CESA ha realizado diversas labores de investigación en el área.

Los afloramientos son de muy poca extensión y los de skarn están casi totalmente cubiertos por antiguas escombreras casi totalmente peneplanizadas, por lo que la mayor parte de los datos se han obtenido a partir de la testificación de sondeos.

V.1.1.- Enquadre geológico.

El skarn aparece situado en el contacto tectónico entre ortogneises glandulares al sur y adamellitas del núcleo del macizo de Otero al norte (FIG.123). Este contacto es una banda de cizalla de características idénticas a la que corta la

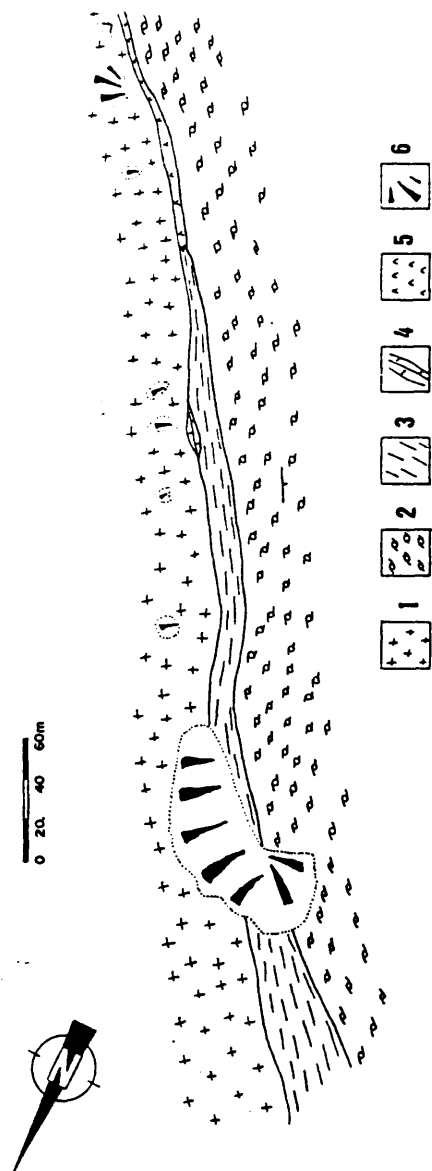


FIG. 123.- Esquema geológico del skarn de llondalizas. (1) Adameillitas variablemente tectonizadas y episienitizadas (2) Ortogneises glandulares variablemente tectonizados (3) Paragneises félicos y milonitas (4) Mármol localmente silicificados (5) Clorititas (6) Escombreras.

mineralización de Almadenes y que se prolonga ininterrumpidamente hacia el SW hasta la Sierra del Quintanar, a lo largo de más de 10 km. Presenta una dirección de 110-130° con buzamiento variable al SW (entre 20 y 40°). Al N de la zona de cizalla afloran las granodioritas y adamellitas del plutón de Otero, mientras que al S aparecen ortogneises glandulares y leucogneises; a lo largo de ésta las rocas están intensamente deformadas hasta una distancia de unos 500 m. Asimismo, dentro de la banda se conservan restos de metasedimentos consistentes en un lentejón de hasta 30 m. de anchura formado por mármoles variablemente skarnificados con paragneises féficos y rocas de silicatos cálcicos subordinadas.

Dentro de la zona de cizalla se reconocen dos etapas tectónicas principales; una temprana con deformación esencialmente dúctil (similar a la etapa II en Almadenes) y otra más tardía y frágil y ligada a una cloritización (equivalente a la etapa III de Almadenes). Los planos asociados a ambas etapas son iguales a los de Almadenes, por lo que la interpretación del conjunto es equivalente. Sin embargo, la deformación es de carácter mucho más dúctil que en Almadenes ya que aparecen ribbons, texturas en mortero y recristalización generalizada; se desarrolla preferentemente sobre las rocas aluminicas y quizás el mármol, afectando solo muy localmente al skarn.

Ligadas a la etapa tardía existen unas bandas negras de grano muy fino y trazado muy irregular formadas por clorita, sericita y cuarzo, que podrían corresponder a posibles zonas de deformación sísmica con un importante papel de la fase fluída.

V.1.2.- Las rocas graníticas y la deformación asociada

Las rocas graníticas, granodioritas y adamellitas, presentan, junto a la banda de cizalla, una intensa deformación que se manifiesta en la aparición de una banda cataclasítica externa y una banda de filonitas a lo largo del contacto.

- Banda cataclasítica: Llega a tener hasta 500 m. de potencia y

muestra un trazado irregular con tránsito gradual a tipos menos deformados; lleva asociada una episienitización muy irregular del granito que alterna con zonas silicificadas. La episienita, de tonos rosados, aparece como una roca fuertemente triturada y compuesta por gruesos cristales relictos de ortosa y oligoclasa en una matriz recrystalizada de albita de grano fino que los engloba y sustituye. Como accesorios hay apatito, circón, xenotima y posible allanita.

Posterior a esta etapa existe una silicificación sin a postectónica que afecta a la episienita o al granito tectonizado. Esta hidrotermalización se manifiesta por la aparición de gruesos granos de cuarzo alotriomorfo poco deformados con abundante sericita y clorita intersticial que conservan relictos corroídos de granate almandínico; como accesorios hay abundante apatito, circón y opacos. Esta roca es muy similar al granito silicificado descrito en Almadenes.

- *Banda de filonitas:* Aparece restringida a las zonas de máxima deformación en la zona de cizalla. Las rocas están formadas por cuarzo de grano fino recrystalizado, a veces con texturas en ribbons, clorita y sericita. Hay feldespatos relictos que están muy sericitizados; localmente se observa una cementación tardía por microclina. La esquistosidad visible, muy penetrativa, le confiere localmente el aspecto de metasedimentos (paragneises). Se observan estructuras de tipo S-C que indican que la falla corresponde a un desgarre normal direccional de carácter sinistral.

Una etapa de deformación más tardía produce una brechificación y sustitución de las rocas anteriores por clorita, con texturas desde filoníticas a fibrosorradiadas, con cantidades adicionales de microclina, cuarzo, fluorita y epidota. Como accesorios hay apatito, circón, xenotima, ilmenita, pirita y calcopirita,

Con posterioridad a la deformación principal (bandas de cataclasitas y filonitas) y antes de la cloritización se desarrolla un periskarn muy irregular y poco importante, canalizado por fracturas y formado por microclina, epidota en cristales idiomorfos y cuarzo intersticial. Localmente se han observado venillas y sustituciones posteriores de clinoanfíbol verdoso y opacos.

V.1.3.- Los ortogneises y la deformación asociada.

Los gneises glandulares presentan una deformación filonítica con asociaciones similares a las de los granitos: sustitución de los feldespatos por cuarzo y clorita y definición de los planos S y C por moscovita y clorita en agregados orientados y cuarzo de grano muy fino en mosaico. A favor de estos planos se desarrolla un periskarn postdeformación, localmente masivo, formado por un agregado casi equigranular de microclina y epidota con abundante scheelita. Finalmente existen venas con microclina, epidota, clorita, cuarzo, fluorita y/o scheelita.

V.1.4.- El skarn.

Aparece desarrollado sobre los mármoles y rocas de silicatos cálcicos como masas irregulares, subconcordantes con la foliación regional o milonítica y frentes de sustitución netos.

V.1.4.1.- El skarn de alta temperatura.

Está formado casi exclusivamente por una granatita de color amarillento que puede conservar un bandeado relictos del protolito. En detalle, este skarn andradítico está formada por cristales idiomorfos (Ad_{51-99} , Gr_{0-41} , Sp_{0-8} , anal.87-101, ANEXO II) de hasta 5 mm. de diámetro que presentan una anisotropía anómala definiendo un zonado concéntrico. En el granate se han observado inclusiones de clinopiroxeno, así como otras de menor tamaño y más abundantes de magnetita y pirita. La composición de estos granates es idéntica a los del skarn de alta temperatura (skarn andradítico) de Almadenes, con composiciones muy monótonas y ricas en componente andradita (FIG.126).

Localmente se ha observado la presencia de un skarn clinopiroxenítico más tardío, formado por cristales idio a subidiomorfos verdes ricos en hedembergita. Este skarn puede estar sustituido por otro de idocrasa en grandes cristales, a veces fibrosorradiados, junto con cuarzo intersticial.

V.1.4.2.- El skarn de baja temperatura

Está separado del de alta temperatura por una etapa de deformación que se manifiesta en una fracturación de granate y deformación algo más dúctil del piroxeno. La granatita aparece sustituida por un skarn epidotítico con gruesos cristales idiomorfos de epidota con pleocroísmo amarillo (ps_{26-32} , anal.70-78, ANEXO II) con un relleno posterior de las fracturas por epidota de la misma composición, junto con cuarzo intersticial, y algo de microclina, biotita verde, fluorita y scheelita; los opacos son muy accesorios. Esta asociación forma venas en la clinopiroxenita, nunca la sustituye.

Sustituyendo al skarn piroxenítico o cortando en venas al andradítico y al epidotítico se observa un skarn anfibolítico posterior, formado por actinolita-tremolita (anal.122-123, ANEXO II), cuarzo, fluorita, epidota y scheelita.

En relación con la etapa de cataclasis tardía que afecta a todos los tipos descritos tiene lugar una cloritización en masas, desde esquistosadas a fibrosorradiadas. La clorita es verde pleocroica y se asocia a cuarzo, albita, sericita, fluorita y minerales metálicos.

La mineralización está desarrollada preferentemente sobre el skarn anfibolítico y las clorititas tardías. Está formada por:

- * Masas irregulares de calcopirita, esfalerita y estannina, junto con cristales idiomorfos de pirita y casiterita. Algo más accesorios son la bismutina, galena, wittichenita y bismuto nativo.

- * Agregados de cristales de magnetita en cristales idio a alotriomorfos, dodecaédricos zonados y localmente cataclasíticos, que a veces llegan a pseudomorfizar totalmente al granate. Está martitizada en el borde o a lo largo de planos cristalográficos. Presenta inclusiones de pirita, calcopirita y bornita.
- * Diseminaciones de scheelita en granos independientes, principalmente en las clorititas y, en menor grado, en el skarn anfibolítico.

Existe una intensa alteración hidrotermal tardía de más baja temperatura que se manifiesta en la aparición de venas y sustituciones de todas las asociaciones previas por cuarzo y fluorita con clinoanfíboles, epidota, calcita y apatito accesorio. Estas llevan asociada una mineralización similar a la ya descrita, pero con hematites; sustituye a la magnetita previa y además forma cristales propios, que están reemplazados por una magnetita posterior. Los granates y piroxenos relictos están reemplazados por una masa de grano fino de cuarzo, calcita y opacos.

A esta etapa se asocian unas rocas hidrotermales intercaladas entre los skarns consistentes en un agregado equigranular de cuarzo de grano muy fino, que conserva restos de un bandeo definido por flogopitas y opacos (posible mármol silicificado) y fantasmas de brechas polimícticas totalmente silicificadas. Estas rocas son muy similares a los "cherts" citados en el skarn de Almadenes.

La deformación dentro del skarn se manifiesta con mucha menor intensidad que en Almadenes. Solo se han observado algunas bandas ultramiloníticas locales con fragmentos de epidota, actinolita y granate en una matriz de grano muy fino de cuarzo, clorita y sericita; parecen ser anteriores a las clorititas.

La asociación metálica está alterada supergénicamente a lo

largo de bordes de grano y fisuras a calcosina, covellina, goethita y malaquita.

V.1.5.- Comparación de las condiciones de formación con las del skarn de Almadenes.

El skarn de Hondalizas presenta, tanto sobre los granitos, y en menor grado gneises, como sobre los mármoles, una alteración hidrotermal muy similar a la de Almadenes, por lo que sus condiciones de formación se pueden suponer casi equivalentes. Sin embargo, existen pequeñas diferencias:

- * El skarn de alta temperatura está muy poco afectado por la deformación ligada a la zona de cizalla.
- * El volumen del aposkarn, y por lo tanto de la mineralización, son mucho menores que en Almadenes, aunque las leyes son equivalentes (0.35% Sn y 0.1% WO₃, CESA, com.pers.). Sin embargo, el volumen relativo de la alteración hidrotermal tardía es mucho mayor.
- * La presencia de andradita como fase dominante del skarn de alta temperatura y de epidota en las etapas más tardías indican que este skarn se ha formado en condiciones mucho más oxidantes que el de Almadenes, con estabilización preferente de estos minerales frente a la hedembergita y anfíboles.
- * La presencia casi constante de pirita y magnetita, junto con bornita y estannina parecen indicar que el régimen de fS₂ fue también algo superior que el de Almadenes. Las múltiples sustituciones hematites-magnetita de las etapas más tardías confirman este carácter más oxidante del skarn.

V.2.- LOS SKARNS DEL AREA DE REVENGA

Entre las poblaciones de Revenga, Hontoria y Segovia (FIG.2 y 124) aparecen diversos lentejones de mármoles y rocas de silicatos cálcicos intercalados entre paragneises y ortogneises féficos que han sido estudiados en detalle por VILLASECA (1983). Estas rocas han sido intensamente deformadas durante la orogenia hercínica, presentando una estructura de tipo antiformal cortada por abundantes zonas de cizalla sinF₂ y sinF₃ (VILLASECA,

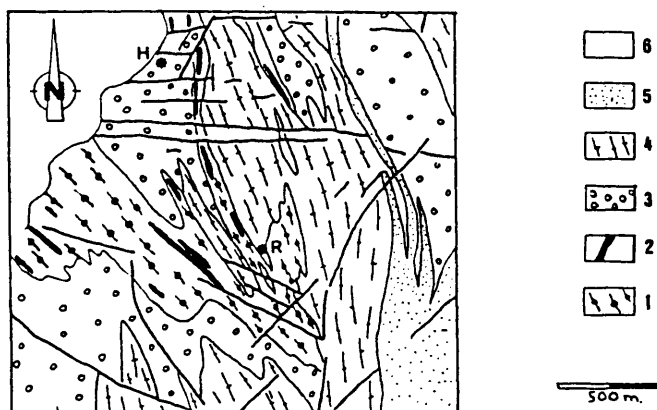


FIG.124.- Situación geológica de los skarns del área de Revenga (tomado de VILLASECA, 1983). (1) Gneises glandulares féimicos con intercalaciones de paragneises (2) Lentejones de mármoles y rocas de silicatos cálcicos variablemente skarnificados. (3) Ortogneises glandulares. (4) Leucogneises. (5) Filonitas. (6) Sedimentos postpaleozoicos.

op.ct., MACAYA, 1983).

Los cuerpos de mármoles tienen dimensiones variables de hasta varios centenares de metros de longitud y están frecuentemente skarnificados. Los skarns son de tipo capa, subparalelos a la foliación regional, de dirección 100-150°, y presentan potencias variables entre 1 y 20 mt; así VILLASECA (op.ct.) ha reconocido dentro de este área tres tipos de skarns, magnésicos estériles, cálcicos estériles y cálcicos mineralizados. Los primeros parecen corresponder a skarns metamórficos bimetasomáticos; presentan una morfología tipo capa con desarrollo de un skarn magnésico (con zonas del diopsido, diopsido + flogopita y diopsido + flogopita + espinela) sobre mármoles dolomíticos y un periskarn (con epidota, cuarzo y actinolita) sobre gneises (VILLASECA, op.ct.). Los skarns cálcicos, llamados estériles por este autor, son skarns con disseminación de scheelita y similares a los skarns cálcicos de W citados en otros puntos del Sistema Central (Cap.III).

Los skarns cálcicos mineralizados han sido estudiados previamente por VILLASECA (1983), TORNOS y CASQUET (1985a) y BARBIER (1986); aparecen como lentejones homogéneos de color verde característico, muy compactos y nada orientados o deformados, con potencias de hasta 5 m. y longitud de hasta 20 m. El grado de reemplazamiento es elevado y por lo general no se conservan restos intactos del protolito. Solo localmente o en sondeos se ha observado una relación directa con mármoles (BARBIER, 1986). Estos son de tipo dolomítico, compuestos por calcita, dolomita, forsterita, espinela, diopsido, flogopita y magnetita; presentan una foliación de flujo ligada a la F₂. Tienen una retrogradación tardía de la forsterita a serpentina y del diopsido a tremolita.

En las columnas de sondeos estudiadas por BARBIER (1986) se citan niveles de rocas básicas de hasta 10 m. de potencia aparente, de grano fino (Plag + máficos) y bastante alteradas,

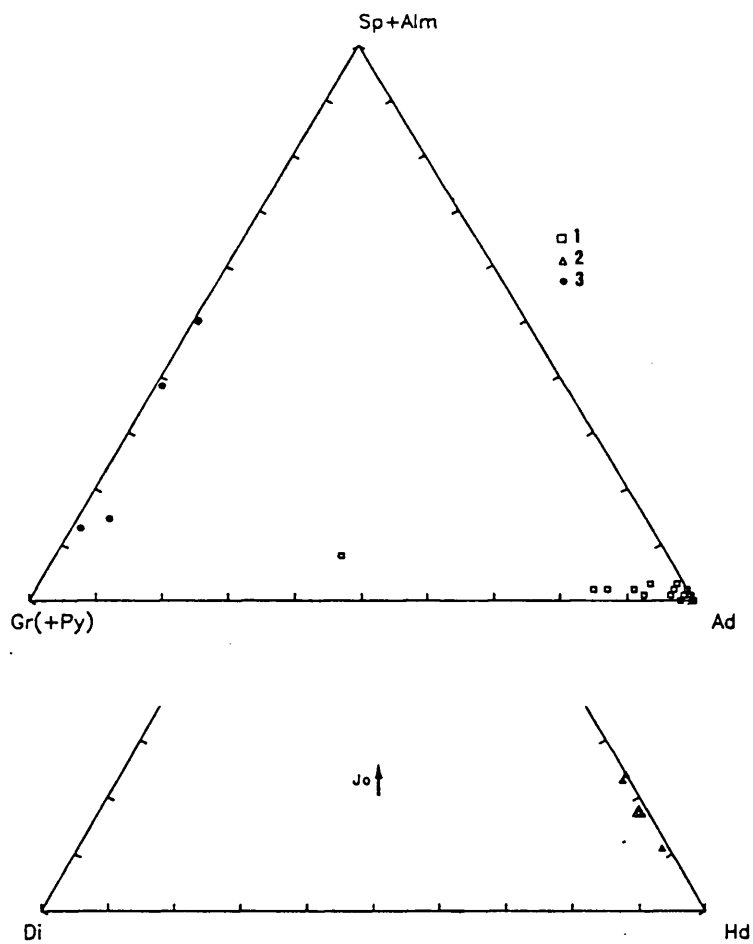


FIG.126.- Composición de granates y piroxenos de los skarns cálcicos polimetálicos (1) Hondalizas (2) Revenga (3) Granates tardíos de Revenga BARBIER, 1986).

que han sido interpretadas como antiguas lavas y que parecen ser un argumento a favor de un origen volcanosedimentario para parte de la mineralización. Sin embargo, estas rocas ígneas cortan a los granitos y no están afectadas por la deformación dúctil hercínica, por lo que se trata claramente de diques microdioríticos semejantes a los que afloran en el área de Almadenes. Así, a pesar de una intensa hidrotermalización, presentan claras texturas ofíticas y restos de la paragénesis original cloritizada, silicificada y sericitizada. Están cortados por un periskarn tardío en venas y formado por epidota, cuarzo, fluorita y esfena.

VILLASECA (1983) interpreta todos los skarns del área como de tipo regional - metamórfico y ligados a zonas de cizalla dúctil sin F_2 . Sin embargo, existen un conjunto de criterios que permiten relacionarlos con los demás skarns tardihercínicos, tales como:

- Tamaño de grano grueso y ausencia total de estructuras de deformación incluso en los bordes de los skarns.
- Misma composición mineralógica, tanto de la ganga como de metálicos, que otros skarns claramente tardihercínicos del Sistema Central.
- Alto contenido en Mn de los piroxenos y características de inclusiones fluídas iguales a las de los skarns tardihercínicos de tipo distal.

En el área no afloran cuerpos graníticos; solo aparecen pequeños diques de aplitas y pegmatitas, estas últimas relacionadas espacialmente con los skarns, tal como muestran las columnas de sondeos levantadas por BARBIER (1986). Los sondeos realizados en el área tampoco han llegado a cortar (hasta una profundidad de 250 m.) ningún cuerpo granítico (JULLIEN, com.pers.). Sin embargo, las rocas filonianas ácidas con dos micas son abundantes; presentan direcciones de 90 a 110°C y tienen composiciones muy similares a los leucogranitos y granitos porfídicos del plutón de Navalcubilla, sugiriendo una

relación genética con algún cuerpo granítico del mismo tipo. Asimismo, BARBIER (1986) también cita cuerpos de leucogranitos de dos micas con turmalina, similares a los que hay al este de Segovia formando hacen diques muy continuos de dirección 70° aproximadamente (CASQUET, com.pers.).

Estas rocas están alterados hidrotermalmente con aparición de una greisenización local y masas irregulares de biotita verde, clorita y epidota. Los endoskarns son poco comunes; solo aparecen en contacto directo con los mármoles y están formados por epidota, clorita, scheelita, cuarzo, fluorita, esfalerita, calcopirita y pirita.

Estas mineralizaciones han sido frecuentemente explotadas por zanjas y pocillos que generalmente ocupan la totalidad del lentejón; actualmente se reducen a pequeñas hondonadas y montículos, así como abundantes escorias. Recientemente la compañía SMSA S.A. ha realizado diversas campañas de investigación minera.

V.2.1.- El skarn de alta temperatura.

Está formado por un skarn granatopiroxenítico de tamaño de grano muy variable, con cristales no deformados de granate y piroxeno de tamaño hasta centimétrico; solo se observa localmente indicios de cataclasis.

El skarn piroxenítico muestra, a veces, texturas fibrosorradiadas y presenta cantidades variables de cuarzo intersticial, abundante esfalerita y algo de grafito. El clinopiroxeno, de tipo salita, (Hd_{70-88} Jo_{7-16} Di_{4-14} , anal.53-60, ANEXO II, FIG.126) es el componente mayoritario y es posterior a un granate andradítico relictos y al cual reemplaza. En la esfalerita existen pocas y pequeñas inclusiones alargadas o en gotas de calcopirita y galena. Finalmente, este skarn de alta temperatura presenta gruesos granos intersticiales y venillas de scheelita. El piroxeno y cuarzo presentan abundantes

inclusiones fluidas bifásicas que han sido estudiadas en la Segunda Parte.

BARBIER (op.ct.) cita la presencia de una zona similar a la denominada skarn intermedio en Almadenes y compuesta por idocrasa intermedia a férrica, seguida de un granate tardío muy enriquecido en espessartina en los bordes ($Ad_{0-6} Gr_{59-87} Sp_{11-36} Alm_{0-5}$) junto con cuarzo en venillas tardías; este granate presenta una composición y una evolución similar a los granates del skarn intermedio de Almadenes.

No se ha visto en ningún punto relaciones espaciales entre el skarn de alta temperatura y el protolito (mármoles y rocas de silicatos cálcicos) ya que suelen estar enmascarados por el aposkarn o fracturas tardías.

V.2.2.- El skarn de baja temperatura

Este presenta relativamente poca importancia y aparece restringido a las zonas de borde y fracturas dentro de los lentejones. Sustituyendo al skarn granatopiroxenítico aparece un skarn anfibolítico, formado por actinolita, epidota, cuarzo, fluorita y algo de esfena, apatito y grafito. La mineralización de baja temperatura aparece como masas intercrecidas con el anfíbol o diseminada en el cuarzo y está compuesta por scheelita, esfalerita (4.6-7.3% Fe, 0.9-1.3% Cd, BARBIER, 1986, y con abundantes gotas de calcopirita), calcopirita, magnetita, pirita, pirrotina, estannina, galena, molibdenita, bornita, bismutina, bismuto nativo, cobaltina y sulfosales de Cu-Bi-Pb (cosalita, wyttichenita). BARBIER (op.ct.) cita también la presencia de hematites primaria en este skarn.

Cerca de los contactos con el encajante aparece un skarn epidotítico que es anterior o sincrónico al anfibolítico, y que forma una zona externa a éste, probablemente debido a la influencia de fenómenos difusivos del Al de las rocas aluminicas adyacentes. También puede aparecer como huecos en el

clinopiroxeno, al cual nunca sustituye. Está formado por masas de epidota (rica en Sn, hasta 1%, BARBIER, op.ct.) en cristales idiomorfos y no orientada, con esfena muy abundante, apatito y algo de cuarzo. La mineralización es muy escasa y está formada por granos de calcopirita y pirita diseminados en el cuarzo o epidota. Este skarn puede mostrar una brechificación irregular, apareciendo pequeñas bandas de trituración y recrystalización con una sustitución tardía de clorita y cuarzo. Finalmente existen pequeñas masas y venas tardías de clorita con proporciones variables de epidota y cuarzo.

Existe una actividad hidrotermal póstuma formada por venillas tardías de cuarzo, carbonatos y fluorita con metálicos removilizados y que cortan a todas las litologías anteriores. A esta etapa se asocian probablemente fenómenos de silicificación de los mármoles, con aparición de niveles tipo "chert".

La asociación metálica muestra una intensa alteración supergénica con aparición de calcosina, covellina, goethita, malaquita, crisocola, smithsonita, azurita, marcasita y arcillas.

V.2.3.- La alteración hidrotermal sobre las rocas encajantes.

Las rocas encajantes del skarn en este sector están poco o nada alteradas. Al igual que en Almadenes, alrededor de los skarns aparece una aureola de alteración hidrotermal, sericitización, silicificación y cloritización irregular, de los paragneises félicos y ortogneises encajantes. En las zonas más tectonizadas se observan bandas episieníticas bastante tectonizadas (protocataclasitas a cataclasitas), formadas por albita en mosaico de grano fino con venillas de epidota, cuarzo, actinolita y esfena.

A lo largo del contacto con los skarns, y con potencias de hasta 1 m., se observa a veces un periskarn formado por proporciones muy variables de cuarzo y epidota idiomorfa

desorientada, anfíboles asbestiformes, clorita, fluorita y abundante esfena y apatito; esta asociación es muy similar a la del skarn epidotítico, por lo que muchas veces es difícil reconocer el antiguo contacto litológico. Estas rocas están cortadas por venas tardías de epidota y albita.

La secuencia periskarn / exoskarn define una zonación temporal y espacial que ha sido reconocida por VILLASECA (op.ct.) y formada por:

gneis / sk epidotítico / sk anfibolítico / sk piroxenítico

V.2.4.- Condiciones de formación de los skarns de Revenga

VILLASECA (1983) ha realizado un tratamiento termodinámico simple de estos skarns. Basa su interpretación en que están ligados a la etapa F₂ hercínica, y por lo tanto formados a presiones cercanas a los 2.5 kb. de presión; así, estima para éstos un rango de temperaturas entre 500 y 285°C a XCO₂ inferiores a 0.03. Sin embargo, el modelo parece bastante más complejo, ya que este autor no ha considerado la influencia del Fe en los minerales (el skarn es fundamentalmente férrico) y ha extrapolado los datos de UCHIDA e IYAMA (1982) de 1 a 2.5 kb.

La relación con fenómenos de episienitización y diques de rocas básicas y leucogranitos indican que estos skarns se han formado en condiciones probablemente más someras (P₁ < 1 kb). Asimismo, la similitud de paragénesis, los datos petrográficos y los termodinámicos (inclusiones fluidas, composición de cloritas y esfaleritas) indican que estos skarns han evolucionado en un rango de temperaturas, XCO₂, fO₂ y fS₂ similares a los del skarn de Almadenes, esto es, a presiones sensiblemente más bajas que las estimadas por VILLASECA (op.ct.).

V.3.- LOS SKARNS DE LA CABEZA

Los skarns del área de La Cabeza se encuentran situados a unos 2 km. al SE de Zarzuela de los Montes, en una pequeña zona donde se observan diversos skarns en relación con distintas

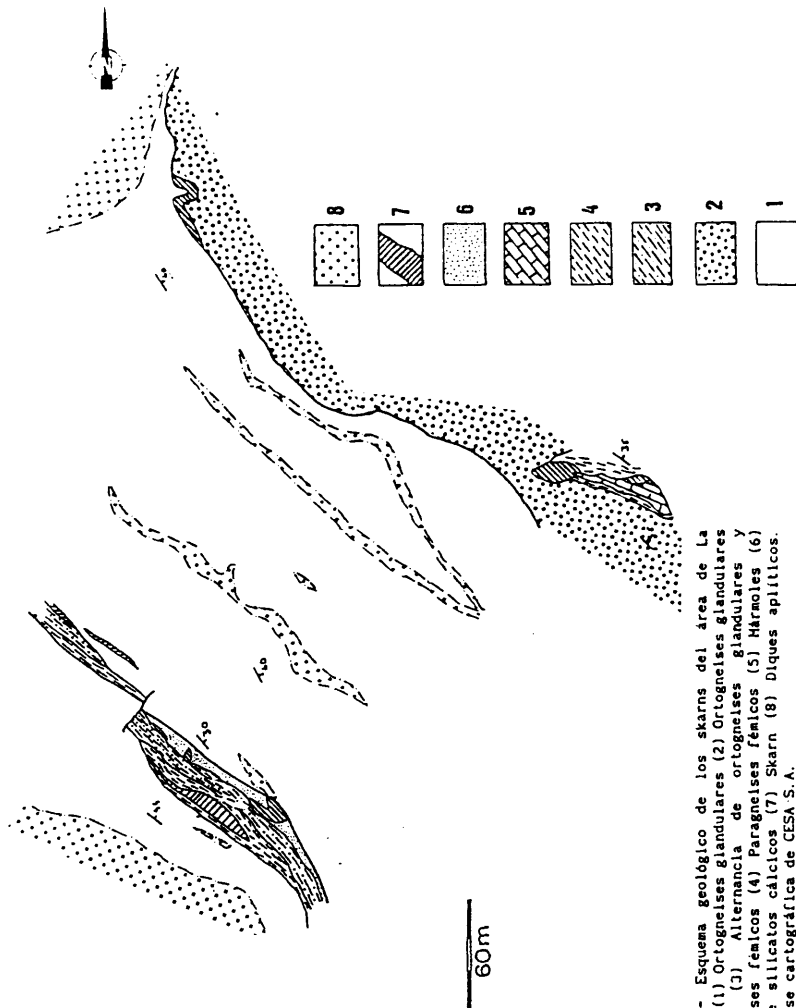


FIG. 125.- Esquema geológico de los skarns del área de La Cabeza. (1) Ortogneises glandulares (2) Ortogneises glandulares félicos (3) Alternancia de ortogneises glandulares y paragneises félicos (4) Paragneises félicos (5) Mármol (6) Rocas de silicatos cálcicos (7) Skarn (8) Diques aplíticos. Sobre base cartográfica de CESA S. A.

litologías. Las labores se reducen a calicatas y zanjas de pequeñas dimensiones; recientemente la compañía CESA ha realizado una geoquímica de arroyos, así como una cartografía y diversos sondeos y calicatas. En toda esta zona la mineralización parece muy pobre e irregular, por lo que los trabajos de investigación fueron abandonados rápidamente. Los estudios regionales se reducen a los de FUSTER et al. (1981b) y VILLASECA (1983).

Los skarns aparecen en una zona muy compleja y replegada en la que aflora un conjunto de gneises y paragneises félicos, mármoles y rocas de silicatos cálcicos en contacto tectónico con ortogneises glandulares. Este contacto es una banda de milonitas con pinzaduras de mármoles y rocas de silicatos cálcicos totalmente skarnificados. El conjunto se encuentra en el borde oeste del macizo metamórfico de El Caloco, formando el techo de unos granitos biotíticos de grano grueso y no orientados. Cortando las rocas metamórficas aparecen también abundantes filones aplíticos de dirección NW-SE de hasta 10 m. de potencia (FIG.125).

También se han observado diques cuarzodioríticos y pórfidos, a favor de los que existe una intensa alteración hidrotermal que se manifiesta en la aparición de mineralizaciones filonianas y de reemplazamiento de Cu y As (IGME, 1984).

Los skarns aparecen en dos tipos de afloramiento (FIG.125):

- Exoskarns situados en el contacto entre mármoles dolomíticos, formados por calcita, dolomita, flogopita, diopsido y forsterita y con efectos de metamorfismo de contacto, y paragneises félicos; aunque el metasomatismo afecta a los mármoles, no parece hacerlo a las rocas de silicatos cálcicos intercalados entre ellos.

Estos skarns tienen morfologías tipo capa y conservan relicta la estratificación original. La etapa de alta

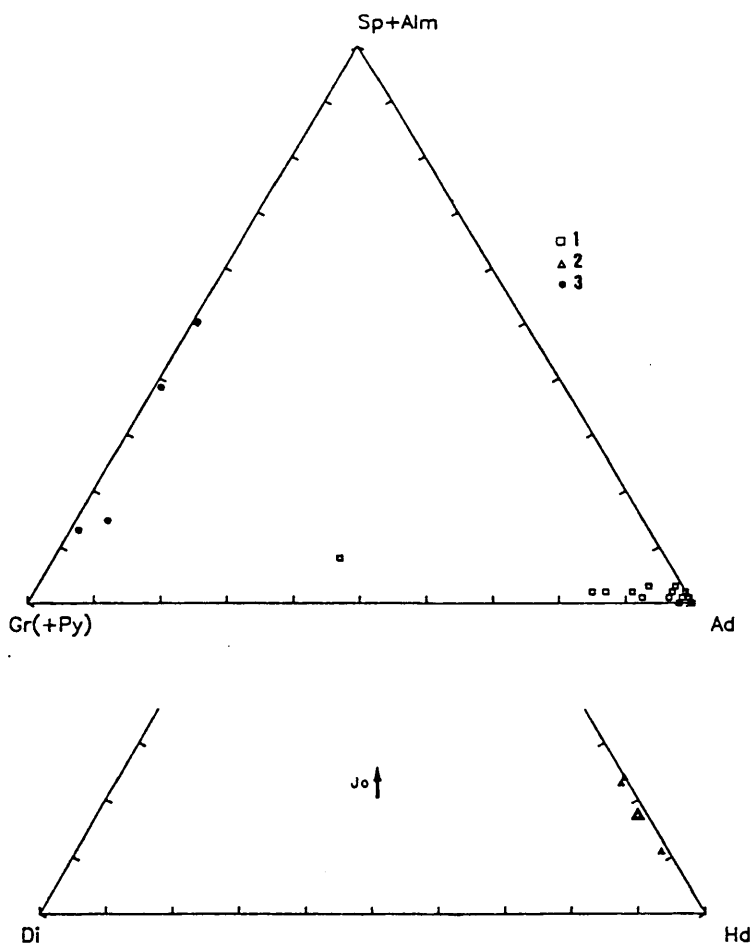


FIG.126.- Composición de granates y piroxenos de los skarns cálcicos polimetálicos (1) Hondalizas (2) Revenga (3) Granates tardíos de Revenga BARBIER, 1986).

temperatura está formada por un *skarn piroxenítico* temprano que es sustituido por una *granatita* masiva; este conjunto está cortado posteriormente por venas de *idocrasa* masiva.

En la zona de charnela de un pliegue, y en la zona más interna de este *skarn* aparece una facies de baja temperatura, con morfología lenticular y una potencia de hasta 2 m. Este *skarn* es de tipo *anfíbolítico* y está compuesto por varias generaciones de *actinolita*, *epidota*, *clorita*, *fluorita*, *cuarzo* y localmente *calcita*, con una mineralización de *magnetita*, *casiterita* y *calcopirita*. Al igual que en otros *skarns* del mismo tipo, en contacto con las rocas aluminicas aparece un *skarn epidotítico*, formado por *epidota* idiomorfa masiva.

Finalmente aparece un relleno tardío de *cuarzo* con *clorita* vermicular o en grandes masas fibrosorradiadas y venas tardías de *cuarzo*, *albita* y *calcita*

- *Skarns* en relación con fracturas mayores que sustituyen a pinzaduras hasta métricas de rocas de silicatos cálcicos, y probablemente mármoles, que jalonan el contacto tectónico entre gneises glandulares félicos y ortogneises glandulares (FIG.125). El *skarn* se desarrolla tanto sobre las rocas ricas en calcio como sobre los gneises y esquistos encajantes.

En la parte interna aparecen *skarns anfíbolíticos* masivos con *actinolita*, *epidota*, *cuarzo*, *fluorita*, *magnetita*, *scheelita* y *calcopirita*, mientras que en la zona externa aparecen *skarns epidotíticos* (*epidota*+*cuarzo*) y *clorititas* (*clorita* + *cuarzo* + *epidota*) con una diseminación de *esfalerita*, *calcopirita* y *scheelita*.

En el contacto con los *skarns* las rocas aluminicas están *cloritizadas* y *sericitizadas*, con desarrollo local de un *periskarn* con *microclina*, *epidota*, *clorita* y *cuarzo*.

V.4.- CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS CALCICOS POLIMETALICOS

Los skarns de Hondalizas, Revenga y La Cabeza presentan grandes similitudes con el de Almadenes, tales como:

- Carácter somero y distal con respecto a los grandes cuerpos de granitos hercínicos y asociación espacial sistemática con diques de leucogranitos de dirección E-W a NW-SE.
- Mineralogía silicatada muy similar, con una etapa de alta temperatura con granate y piroxeno y otra de baja temperatura con actinolita-tremolita, epidota y clorita.
- Mineralogía metálica con minerales de Sn-Cu-Zn-W (Bi-Pb-Ag).
- Probablemente ligados a fluidos hiposalinos pobres en CO₂, y formados en condiciones intermedias a altas de fS₂ y fO₂, pero con bajas fugacidades de F y Cl

y que permiten encuadrarlos a todos ellos como skarns cálcicos polimetálicos, ya definidos en la Segunda Parte (Cap.VIII).

La existencia de minerales propios de un medio reductor (hedembergita) u oxidante (andradita) en los skarns de Revenga y Hondalizas, respectivamente, se interpreta como fruto de variaciones locales de la fO₂ durante la evolución del skarn. Estas pequeñas variaciones producen cambios significativos en la mineralogía metálica.



VI.- CONCLUSIONES SOBRE LOS SKARNS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL

La variabilidad composicional y los diversos contenidos en metales en los skarns del Sistema Central Español representan una anomalía con respecto a los modelos generales de situación de skarns, donde los skarns de W y W-Sn están ligados a distintos ámbitos geodinámicos que los de Zn-Pb y Fe (e.g., MEINERT, 1983).

Esta variabilidad en un ámbito geológico tan restringido no puede ser atribuida a causas de tipo geodinámico, de tipo litológico o de composición del magma, ya que tanto la composición de los protolitos, mármoles dolomíticos y rocas de silicatos cálcicos, como la de las rocas ígneas, leucogranitos ácidos y diques de aplitas, es constante en todas las mineralizaciones. La única excepción es el skarn de Arroyo Zancado, donde la presencia de rocas ígneas básicas anteriores parece jugar un papel fundamental en la génesis del skarn ferrífero; sin embargo, este skarn tiene una impronta estannífera similar a muchos de los otros skarns.

Por lo tanto parece que únicamente las características intrínsecas del circuito hidrotermal y las variables que influyen en la precipitación de los metales, condicionadas a su vez por la presión (CASQUET y TORNOS, 1989), son la causa principal de la presencia de distintos tipos de mineralización. La influencia de estas variables en la génesis de mineralizaciones ligadas a circuitos hidrotermales se estudia en la Tercera Parte.

III PARTE: MODELO GENETICO PARA LOS SKARNS Y MINERALIZACIONES
ASOCIADAS EN EL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL.

I.- INTRODUCCION

Del estudio anterior se deduce que en el Sistema Central Español existen, por lo que a génesis respecta, los siguientes tipos de skarn:

- I.- Skarns metamórficos, producto del metamorfismo regional y estériles casi siempre.
- II.- Skarns mineralizados, producto de la interacción de un fluido hidrotermal de procedencia extraña con la roca huésped. Existen dos casos:
 - a) *Proximales*, ligados directamente a un plutón granítico (e.g., Carro del Diablo) y que en este caso son equivalentes a los skarns mesozonales.
 - b) *Distales*, probablemente relacionados con un stock granítico distante; tienen un carácter epizonal. (e.g., Almadenes, La Cabeza, Mondalizas, Revenga) o mesozonal (e.g., Pájaros, Cotos).
- III.- Skarns removilizados, que es el caso probable de los skarns ricos en Fe como los de El Caloco y Valdemartín. Localmente presentan una impronta del tipo II (presencia de Sn) sobre el carácter férrico original.

Seguidamente se discute la génesis de los skarns de tipo II relacionados con granitos. El objeto es determinar el papel que juegan las rocas ígneas en el tipo de mineralización y establecer el papel de otras variables tales como la profundidad y la distancia al foco magmático (e.g., EINAUDI et al., 1981, CASQUET y TORNOS, 1989).

En esta Parte se realiza primeramente una referencia al concepto de fertilidad metalogénica de los granitos acompañada de una valoración de la misma en el caso de los granitos del Sistema Central en su conjunto, así como un análisis de la evolución hipotética de los sistemas hidrotermales perigraníticos con especial énfasis en la caracterización de los fluidos y etapas que intervienen en el proceso. Posteriormente

se estudia el efecto de las características locales, profundidad y distancia, en las variables anteriores y en el desarrollo de los circuitos hidrotermales, tomando como referencia el caso del stock de Rascafría (mesozonal) y el de Navalcubilla (epizonal), que probablemente representan dos casos extremos dentro de las mineralizaciones perigraníticas del Sistema Central. La comparación entre ambos estilos de mineralización aporta datos sobre la evolución de los circuitos hidrotermales y su capacidad de formar depósitos de interés económico.

Finalmente, se propone un modelo que integra en el espacio y tiempo las mineralizaciones de tipo skarn relacionandolas con otras manifestaciones hidrotermales presentes en la Sierra de Guadarrama, definiendo para todas ellas un modelo unitario.

II.- POTENCIALIDAD MINERALIZADORA DE LOS GRANITOS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL. PAPEL DEL AMBITO GEODINAMICO. LA COMPOSICION QUIMICA Y LA FASE FLUIDA

El potencial mineralizador de los granitoides del Macizo Hercínico es un tema antiguo y debatido por múltiples autores (e.g., ARRIBAS, 1978, SCHEMERHORN, 1981, GUMIEL, 1984, IGME, 1985, MANGAS, 1987, ARRIBAS et al., 1988). Sin embargo, parte de estos trabajos de síntesis suelen adolecer de un encuadre adecuado de los tipos de granitoides y de los fluidos involucrados, lo que ha llevado a clasificar genéticamente las mineralizaciones sin tener en cuenta las diferentes características de las series graníticas y la evolución de la fase fluida en sistemas perigraníticos.

En el Sistema Central Español se han realizado muy pocos trabajos sobre la relación de los granitoides con las mineralizaciones. Destacan los de CANEPA (1968), centrado en el área de Buitrago, y el más general de VINDEL (1980), en el que se relaciona toda la actividad metalogénica tardihercínica del SCE con el macizo granítico de La Cabrera. Posteriormente LOCUTURA y TORNOS (1985) han propuesto un modelo algo más complejo en el que las mineralizaciones están relacionadas con diversos cuerpos de leucogranitos y con la actividad hidrotermal convectiva a lo largo de grandes zonas de debilidad. Otros trabajos complementarios que citan aspectos metalogénicos regionales del Sistema Central Español son, entre otros, los de VILLASECA (1983), TORNOS y CASQUET (1984) y MARTINEZ FRIAS et al. (1988). La fase fluida involucrada en las mineralizaciones ha sido estudiada solo en contados trabajos, tales como LOCUTURA y TORNOS (1987), SIERRA et al., (1988) y QUILEZ (1988).

II.1.- CARACTERIZACION GEOQUIMICA Y GEODINAMICA DE LOS GRANITOIDES.

Son muchos los trabajos dedicados al plutonismo hercínico del Macizo Hespérico (revisión en Libr. Hom. Garcia de Figuerola) y

del Sistema Central Español en particular (e.g., APARICIO et alt., 1975, 1983, BELLIDO et alt., 1981, VILLASECA, 1985, FUSTER y VILLASECA, 1988, CASQUET et alt., 1989).

La caracterización de los granitoides de una región ha sido siempre un tema controvertido. El trabajo de CHAPPELL y WHITE (1974) constituyó un hito; en el se proponen dos tipos principales de series de granitoides, "I", con participación mantélica y "S", de carácter crustal. Posteriormente, la clasificación se ha ido ampliando con la definición de los granitos anorogénicos, "A", granitos oceánicos y/o mantélicos, "O" y "M" respectivamente, y granitos Hercinotipos "H", aparte de distintos tipos de granitos "I" y "S" (e.g., PITCHER, 1982, 1985).

La definición de estos granitoides "H" de influencia mixta mantélica y crustal, que tradicionalmente se ha englobado en el conjunto de los granitoides "S", ha restringido notablemente este término, de tal manera que como granitos "S" se pueden interpretar únicamente (PITCHER, op.ct.) aquellos granitoides, generalmente ácidos y peraluminicos, directamente ligados espacial y temporalmente a procesos metamórficos regionales con anatexia crustal. Por lo tanto, son magmas con muy poca capacidad de diferenciación y de enriquecimiento metalogénico; su potencialidad mineralizadora depende únicamente de la naturaleza química del área fuente (herencia geoquímica).

Las relaciones entre esta tipología, otras de carácter geodinámico y las de carácter geoquímico son confusas; un intento de correlación se muestra en el CUADRO XLIII. Tal como se observa, los granitoides de tipo "I" pertenecen a la serie cafémica de DEBON y LEFORT (1983), mientras que los de tipo "H" evolucionan desde tipos aluminocafémicos en los términos más intermedios a aluminicos en los granitos y leucogranitos. Los granitoides "S" son siempre aluminicos.

Cada tipo de "serie de granitoides" tiene unas

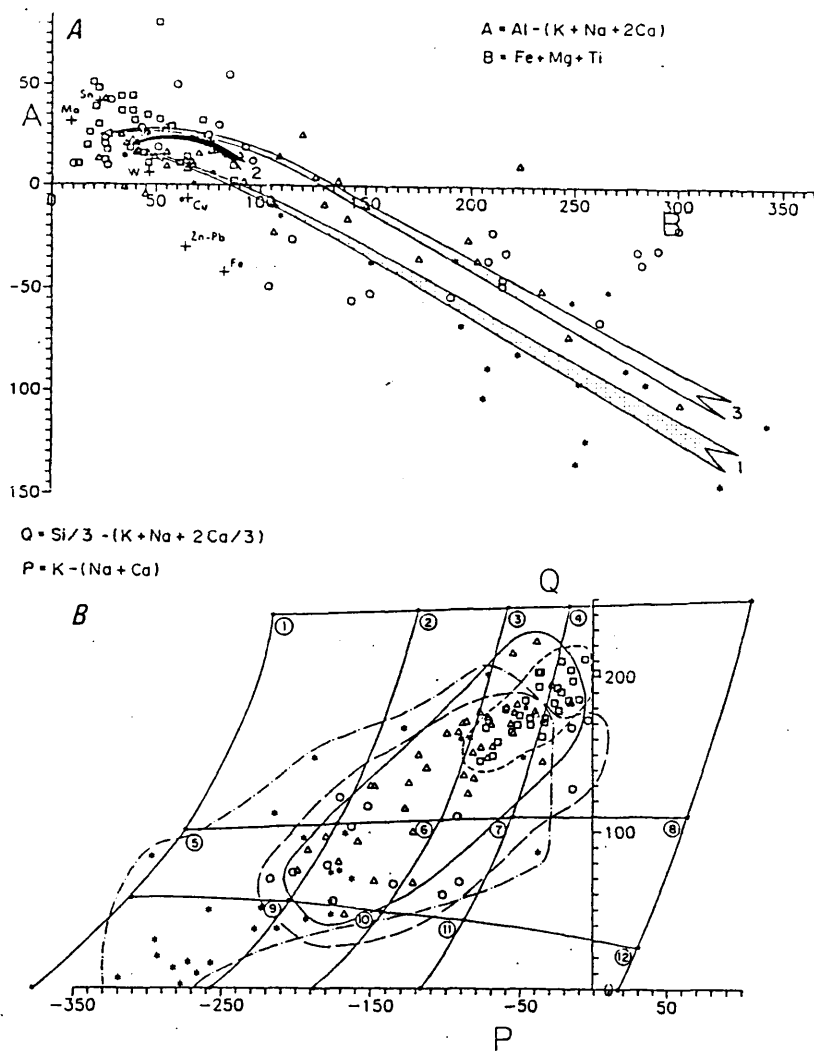


FIG.127.- Aspectos geoquímicos del magmatismo hercínico de la Península Ibérica. (1) Tendencia Zona Ossa Morena (*). (2) Tendencia Zona Centro Ibérica y Zona Asturooccidental leonesa (o). (3) Pirineos y Cordilleras Costero Catalanas (Δ). (s/n) Zona Cantábrica (o). a) Diagrama A-B de DEBON y LEFORT (1983) (b) Diagrama Q-P de DEBON y LEFORT (op.ct.) (1) Tonalitas (2) Granodioritas (3) Adamellitas (4) Granitos (5) Cuarzodioritas (6) Cuarzomonzodioritas (7) Cuarzomonzonitas (8) Cuarzosienitas (9) Gabros a dioritas (10) Monzogabros (11) Monzonitas (12) Sienitas. Tomado de CASQUET y TORNOS (1989). En (a) (+) son las composiciones medias asociadas con los diferentes tipos de skarns (de MEINERT, 1983).

características metalogénicas específicas (PITCHER, 1982, OHMOTO, 1986). Así, la presencia de ilmenita y ausencia de magnetita en los granitoides hercínicos del Sistema Central Español permite adscribirlos a la Serie Ilmenítica de ISIHARA (1981), caracterizada por un bajo valor de la fO_2 (FIG.131).

El plutonismo del Sistema Central Español, tal como se ha descrito en la Introducción, presenta las siguientes características: se inicia con granitoides sin F_2 probablemente anatécnicos (G_0), volumétricamente escasos, y culmina en un plutonismo tardi a postorogénico que abarca desde rocas básicas o intermedias (Grupos G_1 y G_2) a adamellititas (Grupo G_3 , 344 ± 8 M.a 327 ± 4 M.a.), granitos y leucogranitos (Grupo G_4 , 305 ± 6 a 288 ± 5 M.a.) y finalmente adamellititas de tendencia monzonítica (G_5 , 275 ± 11 M.a., FUSTER y VILLASECA, 1988, IBARROLA et al., 1988, CASQUET et al., 1989).

Los grupos G_1 a G_5 parecen corresponder a un trend único que evoluciona desde rocas cafémicas metalumínicas (G_1 y G_2) a aluminocafémicas (parte de G_3) y finalmente aluminicas (G_3 a G_5). El carácter peraluminico de casi todo el batolito granítico (G_3 a G_5 , BRANDEBOURGIER et al., 1983, VILLASECA, 1985), la morfología de circones (BRANDEBOURGIER, 1984) y las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (IBARROLA et al., op.ct.) y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (APARICIO et al., 1986) son consistentes con un origen relacionado con una fusión inicial del manto y/o corteza inferior con una influencia progresivamente mayor en el tiempo de la corteza media y superior (FUSTER y VILLASECA, 1988). Esta evolución está asociada al engrosamiento de la corteza por apilamiento de mantos (colisión intracontinental) y establecimiento de un domo térmico durante y después de la F_2 hercínica (CAPOTE et al., 1981, CORRETGE, 1983, FUSTER y VILLASECA, op.ct.). La ausencia de cantidades significativas de rocas básicas estaría limitada, según FUSTER y VILLASECA (op.ct.), por el gran espesor de la corteza en esta zona colisional. El emplazamiento de estos granitos está favorecido por la tectónica extensional, tal como ha sido puesto de

	CHAPPELL WHITE (1972)	ISHIHARA (1981)	PITCHER (1985)	LA ROCHE et al. (1981)	DEBON LE FORT (1983)	PEARCE et al. (1984)
A Cila Nigeria			Peralcalina Hiperperalcalina Anoragénica	Peralcalina Hiperperalcalina Anoragénica	VRG Corteza normal Océanica	Peralcalinas, las peraluminicas Sienita, granito, granito, etc. anf. ps. st. de. ps. psilicas, muy evolucionadas
S Herzínico Himalaya	S con titanita	"True S"	Aluminica SUBALUMINICA	Aluminica SUBALUMINICA	Aluminica SYN-COLG (II)	Granitos s.s.-res. Peraluminica Anatexis autec. a etec. Sintetamórficas colisión cont. Engrosamiento corteza
33 Lachuan		"Not true S"	"Secca" poco autec. "Húmeda"		POST-COLG (III)	Granodior. o granitos Metatúrnica, o peraluminica Posttamórficas
W Herzínico Himalaya etec.		"Húmeda"	Muy evolucionadas No psilicas a) Base cortosa, aluminosa b) Loc. cortosas	Aluminica esfénica Evolución Aluminica	Aluminica esfénica Evolución Aluminica	Engrosamiento corteza Origen mantélico cont. crustal variable Zonas cristal. profundas Colisión cont.-cont. (a), (b) cont.-arcs (a) arcs-arcs (a)
I Caladénico	I con titanita y/o magnetita	Caladénico	Subcaladénico Submantélico?		POST-COLG (IV)	Omnógenitas-granitos Distensión postcolisión Fracturas profundas Origen mantélico Metatúrnico
I andes intertrito Corallitara	I con magnetita o titanita	Corallitara	Calcaladénico Silicadénico Granodiorítico		Caladénico VAG	Detritito-granodior Magma cont. activo o arco marginal Metatúrnico Andesitas subvolcanicas Poco evolucionadas Origen mantélico
M a) Bmer, Newfoundland b) Jemetic, SW Pacific					VAG a) B b) M-I	Tafelíticos Calcaladénico Arcos externos Reticulados poco áres Alto metamorfismo Secos Poco evolucionados
O			Plagiogran. oceanicas		ORO a) I. subducción b) M. I. subducción	Parte sub. ofiolitas Corteza oceánica Detritito-arc Good, muy variable

CUADRO XLIII.- Ensayo de correlación entre clasificaciones
tipológicas de granitos basadas en el encuadre geotectónico
(PITCHER, 1982, 1985, PEARCE et al., 1984), las características
geoquímicas (LA ROCHE et al., 1981, DEBON y LEFORT, 1983) o
ambas (CHAPPELL y WHITE, 1974, ISIHARA, 1981).

manifiesto por CASQUET et al., (1988). Las adamellitas de carácter monzonítico más tardías (Gs), descritas recientemente por CASILLAS y PEINADO (1988) y CASQUET et al., (1988) representan la culminación de este proceso en condiciones claramente extensionales durante el Pérmico.

Mientras que para los granitos anatócticos Go parece existir unanimidad para interpretarlos como de tipo "S" (VILLASECA, 1984, FUSTER y VILLASECA, op.ct.), para los granitos sin a postF₄ (G₁ a G₅) existen autores que proponen un tipo "I" (BELLIDO, 1979), "S" (CORRETGE, 1983), intermedio entre "I" y "S" ("H", APARICIO et al., 1983) o con evolución de un plutonismo de tipo "I" a uno "S" (VILLASECA, 1985). Estos granitoides tardiorogénicos presentan muchas de las características de los granitos "S", pero presentan un conjunto de rasgos discriminatorios tales como:

- Una evolución temporal desde granitoides metalumínicos (G₁ y G₂) a peralumínicos (G₃ a G₅), que refleja un incremento de la participación crustal con el tiempo sobre una mantélica o infracrustal temprana (FUSTER y VILLASECA, 1988).
- El conjunto de estos granitoides presenta unas líneas evolutivas bastante mayores a las esperadas en granitoides anatócticos, tal como se muestra en la FIG.127a, diagrama A-B de DEBON y LEFORT (1983), y en el que se han proyectado las tendencias observadas por CASQUET y TORNOS (1989) para las rocas ígneas ligadas a skarns de la Península Ibérica.
- Las dataciones realizadas (IBARROLA et al., 1988) y los datos estructurales (CASQUET et al., 1988) muestran que el emplazamiento de gran parte de este plutonismo es tardío y a favor de estructuras extensionales, lo que contrasta con los granitos "S", directamente asociados con el metamorfismo regional y tectónica compresiva.

Las características de tipo tectónico y geoquímico de los granitoides hercínicos del Sistema Central Español, establecidas por APARICIO et al., (1975, 1983), BELLIDO et al. (1981), VILLASECA (1985), FUSTER y VILLASECA (1988) y

CASQUET et al. (1988) permiten encuadrar el plutonismo postorogénico del Sistema Central (G₃ a G₅) dentro de los definidos como granitos Hercinotipos ("H", "not true "S" type") de PITCHER (1982, 1985) y con características intermedias entre los "I" y "S" (CUADRO XLIII), que se corresponde con el magmatismo colisional peraluminico y postectónico de PEARCE et al., (1984) y HARRIS et al. (1986). Los de los grupos G₁ y G₂, tempranos y muy poco importantes volumétricamente, parecen corresponder bien a tipos "H" poco influenciados por la corteza, bien a tipos "I" (VILLASECA, 1985).

Estos granitoides Hercinotipos son los que presentan la mayor parte de las mineralizaciones del Macizo Hercínico Europeo, tales como Sn-W, Pb-Zn-Cu, As-W-Au, F-Ba... (e.g., ARRIBAS, 1978, ROUTHIER, 1983, PLANT et al., 1985).

II.2.- POTENCIALIDAD MINERALIZADORA. EL PROBLEMA DE LA FERTILIDAD.

La importancia metalogénica de una roca ígnea desde el punto de vista geoquímico radica únicamente en la capacidad que presenta de generar una fase fluída rica en metales incompatibles o de incorporar dichos metales en la red de los minerales primarios. Excepto en los casos de que la especialización geoquímica es fruto de una anomalía primaria heredada del protolito (ROUTHIER, 1983) y que se manifiesta por una concentración anormalmente alta ya en los términos menos evolucionados de la serie ígnea, en el resto de los granitos mineralizados ésta se adquiere por mecanismos de evolución magmática, tales como la cristalización fraccionada (DERRE et al., 1982). Así, dentro del Macizo Hespérico, hay autores que han propuesto la existencia de una anomalía primaria de Sn (DERRE, 1982) o de W (GUMIEL, 1984, ARRIBAS et al., 1988). Por el contrario, otros trabajos existentes sobre la metalogenia granítica del Hercínico indican que la cristalización fraccionada es un mecanismo capaz de producir un enriquecimiento suficiente en los contenidos en elementos del tipo LIL (Large Ion Litophile: Rb, Mo, Be), HFS (High Field Strength: W, Sn, Nb,

Ta, Cs, Li y F), Th y U, junto a un descenso en las proporciones de Ti, Ca, y Ba (PLANT et al., 1980, BOISSAVY VINAU y ROGER, 1980, LEHMANN, 1982, DERRE et al., 1982, EUGSTER, 1986).

El ambiente geodinámico del magmatismo define gran parte de las condiciones fisicoquímicas del mismo (fundamentalmente fO_2 y contenido en volátiles, BURNHAM, 1979, OHMOTO, 1986) y que condicionan, a su vez, la proporción de los distintos metales y del azufre; así, los granitos con ilmenita están típicamente ligados a mineralizaciones de F-Sn-W, en contraste con los granitos más oxidados y con magnetita que tienen mineralizaciones tipo pórfido-Cu-Mo. En la FIG.131 se ha proyectado la situación aproximada de los granitos del Sistema Central en un espacio fO_2 -T, basados en la composición de las biotitas (BRANDEBOURGUER, 1984) y la presencia de ilmenita; estos datos indican una evolución similar a la de los granitos "S" (s.l., que probablemente son equivalentes a las de los "H"), con fugacidades de oxígeno cercanas al tampón CCO_2 e inferiores al QFM y por lo tanto, en condiciones más reductoras que los "I" (e.g., EINAUDI et al., 1981, OHMOTO, 1986, CASQUET y TORNOS, 1989). Tal como se discute posteriormente, este carácter reductor es fundamental para el desarrollo de mineralizaciones de Sn. En el resto de los metales estudiados, W, Zn, Cu y Pb, este factor parece tener menos importancia.

El grado de peraluminosidad de un granito es un rasgo fundamental para el desarrollo de mineralizaciones de tipo W, Sn y metales asociados (e.g. PLANT et al., 1985, BROWN et al., 1987). En este sentido URABE (1985) ha realizado experimentos que demuestran que un granito ligeramente peraluminico es capaz de concentrar en el fluido supercrítico residual diversos metales (Pb y Zn en este caso), mientras que uno alcalino incorpora los metales a medida que cristaliza, inhibiendo la formación de anomalías químicas en las facies (sólidas o fluidas) tardías.

Los granitos "fértiles" del Sistema Central Español se

	W	Sn	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Ba
ADAMELLITAS Y GRANODIORITAS	0-2.5	<10	10-20	50-155	10-130	80-357	10-262	-
GRANITOS	0-2	<10	0-55	40-75	20-40	172-342	13-180	31-550
LEUCOGRANITOS	0-10	0-20	0-25	3-88	20-45	246-390	20-116	12-758
LEUCOGRANITOS MINERALIZADOS	0-30	20-24	30-100	30-200	50-112	220-600	10-102	24-349
NAVALCUBILLA								
- Aplita	10	30	30	30	50	260	10	<100
- Granito hidro.	<10	<10	10	40	40	230-250	90-140	370-410
- Gneisen	<10	270	1310	2000	50	760	20	490
RASCAFRIA-EL PAULAR								
- Leucogranito	30	20	45	52	112	220	80	<100

CUADRO XLIV.- Contenidos en metales característicos de los leucogranitos de Navalcubilla y Carro del Diablo en comparación con granitoides del Sistema Central Español. Datos de APARICIO et al. (1975), VINDEL (1980), BRANDEBOURGER (1984), LOCUTURA y TORNOS (1985) y CASQUET y TORNOS (1989). En los leucogranitos mineralizados los valores pueden ser debidos a alteración hidrotermal.

encuadran casi exclusivamente dentro de los granitos y leucogranitos de dos micas, atribuidos tradicionalmente a la Unidad G₄ de FUSTER y VILLASECA (1988, TORNOS y CASQUET, 1984, LOCUTURA y TORNOS, 1985). Asociadas al plutonismo sinorogénico, G₀, solo se han citado algunas pegmatitas (Sn-W-Be) (GONZALEZ DEL TANAGO y BELLIDO, 1981).

Todos los granitoides pertenecientes a las Unidades G₃ y G₄ (adamellititas, granitos y leucogranitos) son peraluminicos, pero en el caso de los leucogranitos no parece existir una relación directa entre el grado de peraluminosidad y caracter mineralizante; los valores de corindón normativo son muy similares tanto en los estériles como fértiles (BRANDEBOURGER, 1984).

Respecto a los contenidos en metales, los pertenecientes a la Unidad G₃ tienen sistemáticamente valores poco elevados de W (<2.5 ppm), Cu (10-20), Pb (10-130 ppm) y Zn (50-155 ppm) (APARICIO et al., 1975, BRANDEBOURGER, 1984) y que se encuentran dentro de los valores para granitos "estériles". Los granitos de grano grueso y leucogranitos no mineralizados presentan valores algo más elevados de W (0-10 ppm), Sn (0-20 ppm) y Cu (0-55); sin embargo, los valores de Zn (3-88 ppm) y Pb son algo más bajos que en las rocas más básicas. Estas pautas son similares a las indicadas por APARICIO et al. (1975) y FUSTER y VILLASECA (1988) para el conjunto de los granitoides del Sistema Central. Mientras que la cristalización fraccionada tiende a elevar los valores de Sn y W, las pautas de evolución del Cu, Zn y Pb son más complejas y poco definidas.

Los leucogranitos mineralizados presentan, sin embargo, composiciones más características de los granitos llamados "fértiles", 0.5-30 ppm W, 20-24 ppm Sn, 30-200 ppm Zn, 30-100 ppm Cu y 50-112 ppm Pb, (LOCUTURA y TORNOS, 1985, CASQUET y TORNOS, 1989, CUADRO XLIV). No obstante, en la mayor parte de los casos estos valores son el resultado del halo de alteración hidrotermal en torno de la mineralización. La alteración también

se manifiesta en la distorsión en las relaciones Rb-Ba-Sr originales del granito próximo.

Estos valores tan bajos de Sn, así como la alta relación W/Sn, la poca cantidad de minerales de Be, Li, P y la ausencia de granitos albiticos excluyen la posibilidad de que los granitos mineralizados del Sistema Central Español sean "especializados" en el sentido de TISCHENDORF (1978). El único ejemplo claro es el de las pegmatitas y granitoide de Los Remedios (GONZALEZ DEL TANAGO y BELLIDO, 1981).

Por lo tanto, y excluyendo un carácter "especializado" para estos granitos y la posibilidad de una herencia geoquímica en los granitoides del Sistema Central Español, las únicas variables que parecen definir el carácter mineralizador de un granito son su carácter peraluminico y, en el caso del W y Sn, el grado de diferenciación. Sin embargo, para los metales base este carácter ácido no parece ser prioritario.

II.3.- ORIGEN Y TRANSPORTE DE LOS METALES.

Ya que, al menos en teoría, muchos de los granitos del Sistema Central Español pueden ser mineralizados, las causas específicas que definen la presencia o no de mineralización son (PLANT et al., 1985):

- La presencia de metales en cantidad suficiente en el granito o roca encajante.
- La existencia de fluidos, del origen que sea, capaces de ser movlizados y de transportar los metales.
- Aparición de una anomalía térmica capaz de establecer las células convectivas.
- La presencia de discontinuidades, predominantemente fracturas, a lo largo de las cuales se propagan los fluidos.
- La posibilidad de mecanismos de precipitación adecuados.

Los estudios isotópicos y de inclusiones fluidas recientes han permitido definir con detalle la evolución de los fluidos en los sistemas perigraníticos. Estos siguen pautas más o menos

constantes, fruto de una evolución temporal y química. Así, y a rasgos generales se observa una secuencia con:

- Exsolución de una fase fluida en equilibrio con la roca ígnea enriquecida en metales incompatibles.
- Entrada de aguas meteóricas que alteran hidrotermalmente las rocas y remobilizan los metales.

II.3.1.- Fase fluida exsuelta del granito

La cristalización de las rocas graníticas produce, aún en condiciones deficitarias de agua (EUGSTER, 1985), la exsolución a temperaturas muy cercanas a la solidus (WHITNEY et al., 1985, POLLARD y TAYLOR, 1986), de fluidos hidrotermales formados fundamentalmente por H_2O-CO_2-NaCl y en equilibrio con la roca ígnea (fluidos magmáticos, ROEDDER, 1984, JACKSON et al., 1982, SHEPHERD et al., 1976).

Entre la solidus granítica y el comienzo de esta actividad hidrotermal (600-500°) existe un gap de 100-150° debido a la imposibilidad de formación de circuitos hidrotermales por encima de las condiciones de fracturación frágil de la roca granítica (TAYLOR, 1977).

Los fluidos magmáticos pueden llevar concentraciones importantes de metales incompatibles, fundamentalmente Sn y W. La presencia o no de estos metales en el fluido está condicionada por el grado de saturación en los minerales primarios del granito, definida a su vez por el grado de diferenciación, el de oxidación y composición mineral de la roca ígnea. Así, el estaño se concentra casi exclusivamente en las facies más evolucionadas (e.g., la mayor parte de los skarns con Sn conocidos se encuentran a granitos con 75.4 a 78% de SiO_2 , MEINERT, 1983), mientras que el W puede aparecer en cantidades apreciables aún en rocas intermedias.

La influencia de la fugacidad de oxígeno en la concentración del estaño se manifiesta en que si ésta es lo suficientemente alta (caso de los granitoides con magnetita), el Sn aparece como

Sn^{4+} y queda incorporado a la red de minerales compatibles de cristalización temprana (esfena, hornblenda, magnetita, en menor grado, ilmenita y biotita), mientras que si es baja (granitos ilmeníticos, por debajo del tampón NNO, HEINRICH y EADINGTON, 1986, SWANSON et al., 1988) se concentra como Sn^{2+} en la fase residual o zonas de cúpula dentro de la red de ilmenita o biotita (LEHMANN, 1982). En el primer caso, cuando el contenido de estaño en los leucogranitos es superior a, aproximadamente 10-20 ppm éste no puede ser incorporado a la red de la biotita e ilmenita y pasa a la fase fluida, dando lugar a mineralizaciones de alta temperatura; el existente en la red de estos minerales solo puede ser liberado por alteración hidrotermal tardía. Esta diferencia de comportamientos permite explicar la presencia de Sn en las etapas de alta o baja temperatura.

El wolframio tiene un comportamiento parecido. Las mineralizaciones filonianas de wolframita asociadas a granitos muy evolucionados presentan un carácter inequívocamente magmático. En estas situaciones parece que el W presenta una tendencia similar al Sn, como fruto de mecanismos de cristalización fraccionada (NEWBERRY y SWANSON, 1986), que elevan las 1-2 ppm originales hasta 10 ppm con un 70% de cristalización e incluso hasta 300 ppm con un 99%; la fO_2 de los magmas parece afectar mucho menos al comportamiento del W que al del Sn (NEWBERRY y SWANSON, op.ct.). En estas rocas y ausencia de moscovita primaria (EUGSTER, 1985) el wolframio se fracciona en la fase fluida residual (e.g., MANNING, 1984).

A diferencia del caso del Sn, existen mineralizaciones filonianas o de reemplazamiento de scheelita ligadas a cuerpos graníticos de composición desde adamellítica a leucogranítica (skarns con scheelita en granitoides con 62.6 a 72.8% SiO_2 , MEINERT, 1983), con contenidos generalmente muy bajos en este metal (<5 ppm, BARNES, 1979, GUY, 1979, VILADEVALL et al., 1984, NEWBERRY y SWANSON, 1986). La génesis de estas mineralizaciones parece estar ligada a la existencia de magmas residuales muy enriquecidos en este metal o a alteraciones

hidrotermales intensas que remobilizan el wolframio contenido como trazas en la roca. Este tipo de mineralizaciones suele formarse en ambientes relativamente profundos, cercanos a 2 kb. (NEWBERRY y EINAUDI, 1981, CASQUET y TORNOS, 1989).

La baja fO_2 de los granitos ilmeníticos hace que el contenido en S de estos granitos sea relativamente alto, entre 10 y 200 ppm y capaz de saturar, en forma de H_2S (EUGSTER, 1985), la fase fluida (EUGSTER y WILSON, 1985, OHMOTO, 1986).

Esta fase fluida presenta una inmiscibilidad parcial en dos subsistemas, $H_2O-NaCl$ y $H_2O-CO_2-(NaCl)$, (1978, BOWERS y HELGESON, 1983a) que ha sido citada en diversos lugares (JACKSON et al., 1982, RANKIN y ALDERTON, 1985, probablemente en el granito de La Cabrera, datos recalculados de QUILEZ, 1988) y relacionada bien con la precipitación de la wolframita, bien con la separación de paragénesis con W y W-Sn (RANKIN y ALDERTON, op.ct.).

La presencia de una mineralización con wolframita y/o casiterita, con cantidades menores de molibdenita, tantalita y columbita, formada a temperaturas relativamente altas ($>350^\circ C$) ligada a fluidos del sistema H_2O-CO_2-NaCl parece ser, en ausencia de datos de isótopos estables, un argumento suficiente para establecer la presencia de fluidos magmáticos en el sistema. La mayor parte de la wolframita y casiterita tempranas en el Sistema Central Español es probable que correspondan a esta génesis.

Los metales base no parecen mostrar un enriquecimiento especial en los términos más diferenciados (FUSTER y VILLASECA, 1988) y aparecen en suficiente cantidad en las rocas intermedias como para que no sean necesarias rocas excesivamente evolucionadas ni especializadas para dar mineralizaciones de Cu, Pb y Zn. Así, en condiciones someras estas pueden dar mineralizaciones peri o intrabatolíticas con Cu, Pb o Zn, tal como ocurre en los pórfidos cupríferos (e.g., BURNHAM, 1979), en

los skarns de Pb-Zn (EINAUDI et al., 1981) o probablemente en el caso de las mineralizaciones filonianas del batolito de Los Pedroches (LOCUTURA et al., 1989). Sin embargo, la poca capacidad de estos metales para incorporarse a la fase fluida residual hace que este tipo de mineralizaciones se formen generalmente por efecto de la alteración hidrotermal tardía de las rocas ígneas, tal como se discute a continuación.

II.3.2.- Fase fluida externa al granito.

Este mecanismo se diferencia del anterior en que la incorporación de los metales a la fase fluida se produce cuando el granito está totalmente consolidado y puede deformarse frágilmente (TAYLOR, 1977). La destrucción de los minerales primarios permite incorporar cantidades apreciables de metales a la fase fluida. Así, pueden pasar a la fase fluida hasta 5000 ppm de Zn, 1000 de Sn, 10 de W y 60 Mo contenidos en la biotita, 1000 de Sn y 500 de W en la moscovita, 1000 de Sn, 100 de Mo y 60 de W en la ilmenita y 200 de Pb en los feldespatos (BAKER et al., 1985, EUGSTER, 1986). Estos procesos son muy efectivos para metales que aparecen en una proporción mayor a las 10 ppm dentro del granito; los metales que se encuentran en concentraciones inferiores (e.g., Au) necesitan mecanismos de concentración muy selectivos (skarns, ebullición) para generar una eventual anomalía.

Estos fenómenos llegan a ser generalizados en intrusiones muy leucocráticas y someras (e.g. DERRE et al., 1982), y se caracterizan por una retrogradación de las paragénesis primarias a sericitas, clorita y cuarzo y una distorsión de las relaciones Rb-Ba-Sr originales de los granitos. Este último parámetro es un criterio muy sensible para discriminar la existencia o no de una actividad hidrotermal ligada al granito (e.g. PLANT et al., 1985). Así, los granitos hidrotermalizados suelen mostrar un mayor contenido en Rb y Ba y una gran dispersión de valores frente a los no mineralizados. En los leucogranitos del Sistema Central Español se observa una clara diferencia entre los granitos hidrotermalizados y mineralizados y los estériles

(FIG.130, LOCUTURA y TORNOS, 1985).

De una manera equivalente, el desarrollo de estos circuitos hidrotermales es capaz de removilizar y reconcentrar mineralizaciones previas, tal como ha sido citado por PLIMER (1980) o en los skarns de Fe del SW de España (VAZQUEZ y FERNANDEZ POMPA, 1975), pero este fenómeno no parece importante en nuestro caso. Sin embargo, no se puede descartar que los elementos traza contenidos en las rocas encajantes hayan sido incorporados al sistema hidrotermal por hidrotermalización de éstas.

Los fluidos que intervienen en estos procesos son esencialmente meteóricos y están caracterizados por pertenecer al sistema $H_2O-NaCl$, (aunque son solo moderadamente salinos, $<10\%$ NaCl eq.), por tener signaturas de ^{18}O bajas y por encontrarse ligados a una bajada de la presión y temperatura con respecto a los fluidos magmáticos. Suelen llevar una asociación mineralógica característica; así, la retrogradación de la wolframita a scheelita, la precipitación de scheelita y arsenopirita y finalmente la formación de sulfuros de Cu-Pb-Zn suelen definir una mayor proporción de los fluidos meteóricos y un incremento de la interacción fluido/roca (e.g., CAMPBELL et al., 1984).

La evolución en el sistema hidrotermal suele ser continua en el tiempo y espacio y aparece un tránsito gradual entre los dos tipos de fluidos. Esta correspondencia entre evolución de la paragénesis y disminución de la temperatura, salinidad y ^{18}O de los fluidos ha sido citada en mineralizaciones filonianas, entre otros, por SHEPHERD et al. (1976, 1985), KELLY y RYE (1979), SO et al. (1983), CAMPBELL et al. (1984), HIGGINS (1985), POLLARD y TAYLOR (1986), RAMBOZ et al. (1985), MANGAS (1987), SHELTON et al. (1987) y SUN y EADINGTON (1987) y casi todos ellos la interpretan como fruto de la mezcla progresiva de un fluido magmático con otro meteórico. La proporción de cada uno de ellos en cada momento suele ser compleja de definir, pero en general,

a granitos progresivamente más someros, la influencia del agua magmática es menor en el tiempo y en el espacio.

Las aguas metamórficas parecen jugar un papel similar a las meteóricas y dominan en zonas de metamorfismo medio y bajo, pero en zonas de alto grado metamórfico la deshidratación de las rocas impide que aparezcan en proporciones importantes.

En skarns las conclusiones obtenidas por KWAK (1978b), GUY (1979), TOULHAUT (1982), Van der MARCKE, 1983, CHEILLETZ (1984), BOWMAN et al. (1985) y BROWN et al. (1985) son muy similares, correspondiendo en los skarns proximales la facies de alta temperatura a los fluidos de tipo magmático. La etapa de retrogradación suele estar ligada a fluidos metamórficos en ambientes profundos o meteóricos en sistemas más someros o fracturados. En el caso de los skarns de tipo distal los fluidos suelen ser, tanto en el skarn de alta como de baja temperatura, meteóricos (EINAUDI et al., 1981).

Sin embargo, el modelo no es tan sencillo y los fluidos magmáticos pueden retrogradar las paragénesis primarias del granito y los fluidos extranjeros pueden mezclarse, en cantidades muy limitadas, con las aguas magmáticas previamente a la consolidación del magma. La influencia de unos fluidos u otros viene condicionada por la cantidad de cada uno disponible en el sistema.

Finalmente hay que citar la presencia de fluidos meteóricos tardíos, de salinidad muy variable (desde menor de 3% hasta 45%NaCl equiv., MANGAS, op.ct.), ricos en NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂ y pobres en CO₂. Presentan temperaturas de formación bajas (<200°C) y probablemente corresponden a salmueras de influencia superficial muy tardía. Este tipo de fluidos suelen ser posteriores a la mineralización y asociados a rejuegos muy tardíos de las fracturas. Muchas veces estos fluidos tienen características similares a las aguas de origen subsuperficial (TORNOS et al., 1989).

II.4.- Evolución de los sistemas hidrotermales perigraníticos.

Los modelos sobre la formación de mineralizaciones perigraníticas se encuentran desarrollados a partir de dos esquemas opuestos, extraídos en parte en los estudiados por BURNHAM (1979) para los pórfidos cupríferos y JACKSON et al. (1982) para las mineralizaciones de Sn-W.

- Un modelo "húmedo", basado en la importancia del papel de los fluidos magmáticos que se acumulan en la zona de techo del plutón; una eventual fracturación produce pegmatitas, aplitas y en etapas posteriores a la consolidación del plutón, filones hidrotermales. Aunque este modelo ha sido el que inicialmente ha explicado toda la metalogenia granítica, actualmente ha quedado restringido a ciertas mineralizaciones muy concretas, de tipo intra o perigranítico proximal de F-Li-Sn-Be.
- Un modelo "seco" basado en la poca importancia de los fluidos magmáticos, los cuales solo forman una pequeña parte del total de fluidos movilizados. En este aspecto, CATHLES (1981) ha demostrado que la cantidad total de fluido que puede movilizar un plutón es alrededor del 20% del volumen de éste, mientras que su contenido en agua magmática no supera el 5%.

La evolución de estos sistemas hidrotermales ha sido estudiada mediante modelos matemáticos que solo pueden ser aplicados cuando son bien conocidas las características térmicas e hidrológicas de las rocas (e.g., VILAS y NORTON, 1977, NORTON y KNIGHT, 1977, GUY, 1979, CATHLES, 1981, CRISS y TAYLOR, 1986). Una adaptación del caso general a la problemática específica de los skarns ha sido realizada por JOHNSON y NORTON (1985). En estos modelos se distinguen las siguientes etapas:

- * Etapa conductiva, caracterizada por su corta duración (10^3 - 10^4 años) y altos gradientes de temperatura, que es muy ligeramente posterior al emplazamiento (CATHLES, 1981). El flujo de fluidos parece ser insignificante (menor de 10^{-7} gr/cm²sg) debido a que el granito está lo suficientemente viscoso para no ser fracturado (TAYLOR, 1977); sin embargo, en los granitos "secos" puede aparecer una entrada de agua

metamórfica con generación de una aureola metamórfica de deshidratación (PLANT et al., 1985). Todos estos fenómenos explican la existencia de un "gap" entre la solidus granítica y las primeras manifestaciones hidrotermales. En este intervalo el metamorfismo de contacto hace que la roca sea más frágil, favoreciendo la alteración hidrotermal y circulación de los fluidos (EINAUDI et al., 1981).

- * **Etapas principales convectivas:** La cristalización completa del magma permite su fracturación frágil instaurando un sistema convectivo progresivamente mayor, en el que intervienen inicialmente los fluidos magmáticos y que son sustituidos progresivamente por otros de tipo metamórfico o meteórico. La circulación de fluidos es fruto de un gradiente de presión motivado por la perturbación de densidades debida a la anomalía térmica o por apertura del sistema; diferencias de presión de algunas decenas de bares son suficientes para establecer la circulación (KERRICK, 1977).
- * **Etapas tardías convectivas:** Esta etapa de baja temperatura suele estar ligada a reactivaciones tardías del sistema hidrotermal, en las que este se expande y las pérdidas por conducción son mínimas. Esta etapa se puede prolongar durante muchos miles de años, finalizando cuando el granito adquiere la misma temperatura que el entorno; así, CATHLES (1981) indica tiempos de hasta 4 M.a. a más de 200°C y SNEE et al. (1988) citan hasta 18 M.a. de etapa de baja temperatura (280-70°C) en Panasqueira.

Es en esta etapa cuando, si el granito es lo suficientemente rico en K radiogénico, Th y U, pueden entrar en acción fenómenos de tipo HHP (High Heat Production, FEHN, 1985, PLANT et al., 1985) que pueden prolongar la actividad hidrotermal de baja temperatura (<250°C) durante varios cientos de millones de años más. No se disponen de muchos datos sobre los granitos del Sistema Central Español, pero los datos previos de BRANDEBOURGIER (1984) sugieren que en muchos de los granitos del Macizo Hespérico pueden aparecer fenómenos de este tipo.

III.- HIDROTHERMALISMO LIGADO A INTRUSIONES SOMERAS: LAS MINERALIZACIONES HIDROTHERMALES ASOCIADAS AL GRANITO DE NAVALCUBILLA Y AREAS ADYACENTES

En las cercanías del depósito de Cerro de Almadenes se han reconocido, además de los skarns ya estudiados, otras mineralizaciones de carácter hidrotermal. Unas presentan una relación espacial directa con el granito de Navalcubilla, greisenes y filones perigraníticos con W, mientras que otras están ligadas a fracturas de carácter regional; estas últimas aparecen generalmente ligadas a una cloritización superimpuesta a la alteración episienítica o ácida previa (FIG.3). Para comprender mejor la evolución del sistema hidrotermal se hace seguidamente una breve descripción de las mismas.

III.1.- MINERALIZACIONES DE W-Sn ASOCIADAS AL GRANITO DE NAVALCUBILLA

En los bordes de este pequeño plutón circunscrito y formado por granitos porfídicos y aplitas (Cap.I.4.1.3, Primera Parte), se encuentran mineralizaciones filonianas de W que han sido objeto de explotación minera mediante zanjas, galerías y pocillos; la mina más importante, "B y B", cesó su explotación en 1976. Con menor interés económico, y en relación espacial con estos filones, aparecen fenómenos hidrotermales de tipo greisen con diseminación de casiterita. Todas estas mineralizaciones aparecen en el exocontacto de los leucogranitos (FIG.3).

III.1.1.- Filones de cuarzo con W

A lo largo del contacto de los leucogranitos del plutón de Navalcubilla con los granitos y ortogneises encajantes aparece un haz filoniano de dirección 110° , formado al menos por doce filones de 2 a 50 cm. de potencia y hasta 300 m. de longitud que se acuñan lateralmente en los granitos y gneises. Estos filones cortan a los diques de pórfidos relacionados con el granito porfídico (Cap.I.4.1.3, Primera Parte) y excepto los directamente ligados a greisenes, muestran una pequeña salbanda

de algunos mm. formada por moscovita. El cuarzo aparece en gruesos cristales típicamente hidrotermales poco o nada deformados, con algo de moscovita, clorita y apatito accesorios. La mineralización está compuesta por wolframita (con molibdenita accesoria) temprana, y una asociación posterior de calcopirita, pirita, scheelita, arsenopirita, pirrotina, esfalerita, bismutina y bismuto (VINDEL, 1980, IGME, 1984). La wolframita, que es el mineral principal, aparece en cristales aciculares creciendo generalmente en peine a lo largo de las salbandas del filón; aparece muy sustituida por scheelita a favor de planos cristalográficos y fracturas (VINDEL, op.ct.). El resto de los minerales aparece relleno de fisuras y huecos. Es de destacar el hecho de que no se ha encontrado casiterita en estos filones, tanto por VINDEL (op.ct.) como por nosotros.

La coincidencia entre la dirección de los filones con la orientación de los filones de pórfido y la de flujo ígneo en las biotitas del granito, sugiere que el desarrollo de estos filones puede estar controlado estructuralmente por el campo de esfuerzos distensivo generado en la zona de cúpula durante la intrusión del cuerpo granítico, con disposición de los filones perpendicularmente a σ_3 (LOCUTURA y TORNOS, 1985).

III.1.2.- Alteración hidrotermal sobre los granitos.

Esta alteración hidrotermal está caracterizada por la presencia de reemplazamientos metasomáticos masivos que llegan a destruir la textura original de la roca. Se desarrolla sobre los granitos porfídicos, los pórfidos asociados y los gneises glandulares encajantes, pero no se ha observado que afecta a los leucogranitos. A escala de detalle aparece una sucesión formada por:

- * I) Una alteración temprana minoritaria, de tipo alcalino y consistente en una potasificación (microclina + cuarzo) generalizada y albitización (albita + cuarzo) más local que parecen corresponder a fenómenos tardíos a postmagmáticos de alta temperatura (POLLARD, 1983, POLLARD y TAYLOR, 1986, WITT, 1988). A este proceso probablemente se asocian pequeños

cuerpos irregulares de pegmatitas estériles.

- * II) Una alteración ácida, que afecta a todo el conjunto de los granitos porfídicos y en menor grado, y a favor de fracturas, a los pórfidos y gneises del exocontacto. Localmente existe un tránsito gradual a un greisen s.s..

La alteración ácida se caracteriza por una silicificación irregular con retrogradación parcial de los silicatos de aluminio a moscovitas, de las biotitas a cloritas y moscovitas y de los feldespatos a sericitas; existe también una neoformación de moscovitas y cloritas. Los accesorios son apatito muy idiomorfo y abundante, fluorita y anatasa. Estas facies tienen valores muy bajos de W (<10 ppm), Sn (<10 ppm), Cu (10 ppm) y Zn y Pb (40 ppm, Anal.47, ANEXO I), que son muy inferiores a los encontrados en granitos asociados a mineralizaciones del SCE (LOCUTURA y TORNOS, 1985, CUADRO XLIV).

El greisen se encuentra:

- + Cerca de los contactos de los leucogranitos con los gneises, granitos porfídicos y pórfidos con
- + Como salbandas de los filones mineralizados situados en el exocontacto de los leucogranitos. La alteración llega a tener una potencia de 3 m y localmente el greisen aparece englobado como fragmentos brechoides por los filones.
- + Como alteración extrema de la alteración ácida, en masas irregulares o como prolongación de las estructuras ligadas a los filones mineralizados dentro de los granitos porfídicos.

Los cristales de feldespato son corroídos y pseudomorfizados por una mezcla de sericitas, cuarzo, calcopirita, esfalerita y casiterita. La matriz adquiere un tono gris y está compuesta por un agregado desorientado y de grano fino de cuarzo, sericitas, fluorita y clorita con calcopirita, casiterita, apatito, anatasa, metamícticos (monacita y circón entre ellos), esfalerita, pirita y

topacio(?). En las zonas más tectonizadas, existe una cloritización tardía que sustituye a esta asociación previa y está formada por cuarzo, clorita vermicular, adularia, moscovita, fluorita, esfalerita, calcopirita y muy poca pirita.

Este greisen (anal.48, ANEXO I) tiene contenidos elevados en Sn (270 ppm), Zn (1310 ppm) y Cu (2000) y bajos en Pb (50 ppm) y W (<10 ppm). Esta alta relación Sn/W en greisenes ligados a filones con W y sin Sn ha sido citada también por LEDUC (1978) y GARCIA CASCO et al. (1988) y su problemática se discute posteriormente.

La presencia de sulfuros y clorita, así como los datos de inclusiones fluidas que se discuten a continuación indican que este greisen es un fenómeno hidrotermal muy posterior a los greisenes de alta temperatura característicos de mineralizaciones de Sn y W situados en otros dominios del Macizo Hespérico (e.g., ARRIBAS et al., 1988). Greisenes tardíos de este tipo han sido citados por LEDUC (op.ct.) en los granitos de Ponferrada y por SNEE et al. (1988) en Panasqueira.

III.1.3.- Inclusiones fluidas en los filones y greisen del granito de Navalcubilla

Para determinar la composición de la fase fluida en relación con el único granito mineralizado del área cercana a Almadenes se han estudiado muestras de cuarzo del greisen apical con casiterita y filones de cuarzo mineralizados. Mientras que las inclusiones fluidas en el greisen corresponden a la etapa principal de alteración, las inclusiones de los filones de cuarzo corresponden a la etapa de mineralización con sulfuros y scheelita, posterior a la de precipitación temprana de la wolframita.

Las inclusiones fluidas primarias observadas en ambas mineralizaciones son muy similares; aparecen diseminadas en el

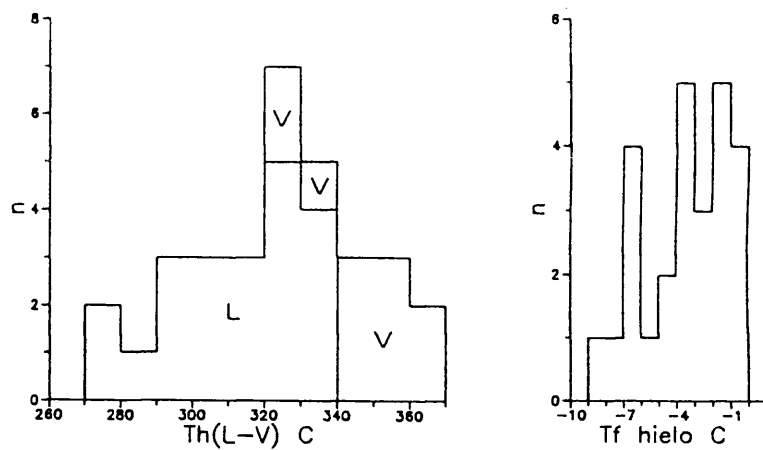


FIG.128.- Histogramas de temperaturas de homogeneización y fusión de las inclusiones fluídas en los filones de cuarzo del granito de Navalcubilla.

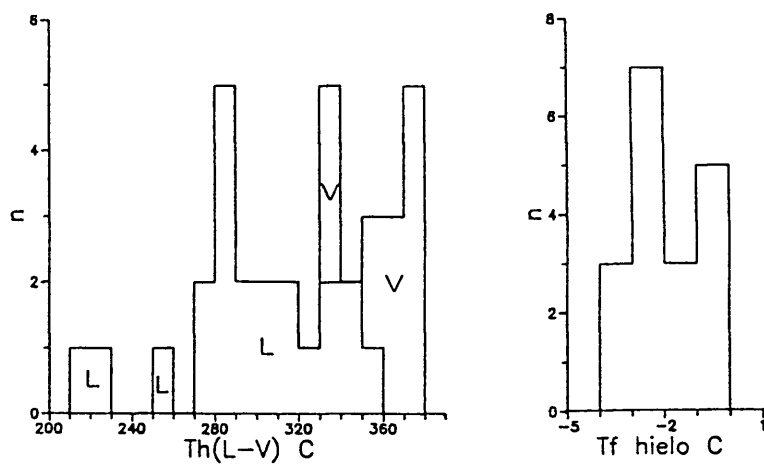


FIG.129.- Histogramas de temperaturas de homogeneización y fusión de las inclusiones fluídas en el greisen del granito de Navalcubilla.

cuarzo, con formas subredondeadas o en cristales negativos con tamaños comprendidos entre las 3μ y 0.1 mm. y grados de relleno muy variables (entre 10 y 80%, CUADRO XVII). Parte de ellas han decrepitado rápidamente por lo que el muestreo es únicamente parcial.

En ambas rocas las inclusiones fluídas, al ser calentadas, homogeneizan indistintamente a líquido (tipo L) o vapor (tipo V), e incluso críticamente, con desaparición casi instantánea del menisco. Las T_h son muy similares (CUADRO XVII, FIG.128 y 129) aunque los valores en el greisen son más variables y bajos ($210-360^\circ\text{C}$) que en los filones ($270-360^\circ\text{C}$). Estos criterios parecen indicar que la mineralización de scheelita y sulfuros en los filones y el greisen representa un proceso coetáneo y relacionado con la inmiscibilidad de un fluido (i.e., presencia de ebullición, PICHAVANT et al., 1982, RAMBOZ et al., 1982, ROEDDER, 1984, CHEILLETZ, 1984) en condiciones de menor presión y temperatura que la mineralización temprana de wolframita.

Las temperaturas de fusión del hielo son también muy similares, aunque el greisen tiene T_f más altas (entre -3 y 0°C) que los filones (entre -7.8 y 0°C). Esto implica salinidades moderadas en los filones (0 a 11.5 % NaCl equiv.) y bajas en el greisen (0 a 4.9 % NaCl equiv.). La detección del comienzo de fusión cercano a -21°C indica que el fluido está compuesto fundamentalmente por NaCl. Finalmente, las inclusiones que homogeneizan en vapor presentan T_h ligeramente superiores ($>320^\circ\text{C}$) y salinidades inferiores (cerca de 0% NaCl equiv.) a las inclusiones que homogeneizan en líquido (FIG.128 y 129).

La XC_{CO_2} en ambos casos puede ser estimada a partir de la presión interna de la inclusión y los datos de HEDENQUIST y HENLEY (1985); al no encontrar ninguna con trazas de CO_2 , el valor máximo es del orden de 0.05.

La presencia de ebullición en el sistema indica que estas inclusiones han sido atrapadas a lo largo de la curva

líquido-vapor del fluido y por lo tanto, (ROEDDER y BODNAR, 1980, ROEDDER, 1984) la temperatura de homogeneización es equivalente a la de formación y la presión interna de la inclusión es equivalente a la hidrostática. La aplicación de los programas HALWAT y WATER de de NICHOLLS y CRAWFORD (1985) y la expresión de HAAS (en ROEDDER, op.ct.) indican que la alteración tuvo lugar a una presión hidrostática cercana a 143 bares (para una inclusión media con T_h de 340°C y una salinidad de 3.4% NaCl equiv.). Si se asume que la presión hidrostática es la dominante, entonces la profundidad sería cercana a los 1787 m; si la dominante es la litostática (densidad de 2.7 gr/cm^3) la profundidad sería muy inferior, cercana a 386 m. Probablemente este proceso se produce a una presión intermedia, entre la hidrostática y la litostática (ver ROEDDER y BODNAR, op.ct.); estos datos sugieren la presencia de un proceso de erosión bastante importante entre la formación del granito y la del greisen, fenómeno ya constatado en la mineralización de Almadenes.

No se han encontrado inclusiones fluídas relacionadas con la precipitación temprana de wolframita, pero estos deben ser similares a las citadas por NORONHA (1984), MANGAS (1987) y QUILEZ (1988). La interpretación de los datos de QUILEZ (op.ct.), obtenidos en una mineralización semejante en el granito de La Cabrera, mediante el programa CHNACL de NICHOLLS y CRAWFORD (1985) y los datos sobre la depresión de la T_r del hielo por el CO_2 de HEDENQUIST y HENLEY (1985) parece sugerir que la wolframita se formó en relación con fluidos pertenecientes al sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2(-\text{CH}_4)$ ($X_{\text{CO}_2}=0.03-0.36$), poco a nada salinos, y a temperaturas más elevadas ($350-500^{\circ}\text{C}$) que las encontradas en los filones y greisenes de Navalcubilla. Asimismo QUILEZ (op.ct.) cita la presencia de fluidos hipersalinos, de alta temperatura ($>450^{\circ}\text{C}$) y pobres en CO_2 previos a la mineralización, que quizás podrían corresponder a fenómenos de inmiscibilidad de alta temperatura.

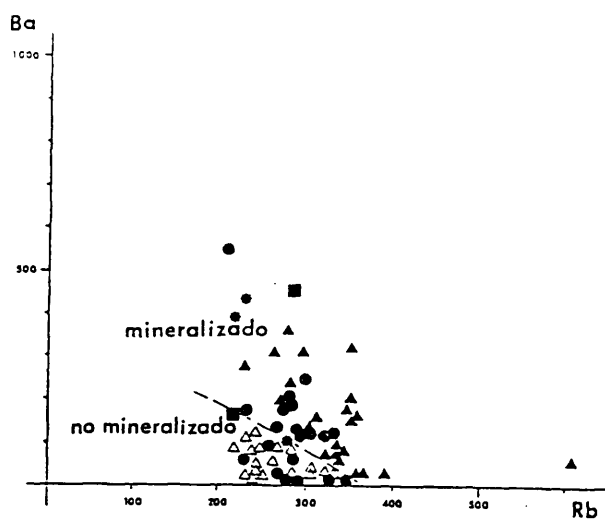


FIG.130.- Relaciones Rb-Sr de los leucogranitos mineralizados y estériles del Sistema Central Español (Tomado de LOCUTURA y TORNOS (1985). Los datos del granito de la Cabrera (BELLIDO, 1979) indican que existen facies hidrotermalizadas y mineralizadas y otras no. (*) Granito de Navalcubilla (■) Leucogranito apical del Carro del Diablo.

III.2.- MINERALIZACIONES DE Zn-Cu-W-Sn RELACIONADAS CON FRACTURAS

III.2.1.- Episienitas

El núcleo de las bandas episieníticas formadas durante la etapa I (Primera Parte, Cap.II) suele ser un lugar preferente de alteración hidrotermal, con silicificación y cloritización, y a la que va ligada una mineralización de Zn-Cu-W-Sn (e.g., La Ermita, El Berrocal, Arroyo Pedroso, La Ruina, Zarzuela..., FIG.3). En éstas, la episienita feldespática se encuentra sustituida por una cloritita que forma lentejones que pueden llegar a tener hasta 10-15 mt. de potencia (e.g. El Berrocal).

La roca hidrotermal está formada por clorita (ripidolita rica en Fe, anal. 98-106) y cuarzo con proporciones variables de sericita, todo ello variablemente tectonizado y con texturas que llegan a ser miloníticas; más accesoriamente aparece un granate no zonado (Alm_{83-92} Gros_{1-5} Pyr_{3-9} Sp_{2-7} , anal.67 a 75, ANEXO II) corroído, biotita verde (anal.43-46, ANEXO II), albita-oligoclasa, microclina, cuarzo, fluorita, apatito idiomorfo, circón, ilmenita y metamicticos. Como accesorios tambien se han observado grafito y clinoanfíboles (Arroyo Pedroso, El Berrocal) y epidotas (El Berrocal). La mineralización aparece diseminada o en venillas dentro de la cloritita; está formada por calcopirita, esfalerita y scheelita con casiterita (a veces incluida en la esfalerita), galena, cubanita, piritita, bismutina, pirrotina, sulfosales de Bi-Cu-Pb, magnetita y bismuto nativo como accesorios. Generalmente existe una brechificación y venulación tardía con cuarzo, feldespato potásico, carbonatos, fluorita y/o micas, a los que va ligada una mineralización, posiblemente removilizada, con calcopirita, esfalerita, galena, sulfosales y bismuto.

La alteración supergénica es muy intensa, apareciendo calcosina, covellina y hematites y desarrollo de gossans con abundante goethita y localmente micas de uranio (e.g., Indicio de La Ruina).

El papel que juegan estas episienitas como roca caja de la cloritización y mineralización asociada es muy similar al de los skarns. La propia episienita feldespática está ligada a una zona preferente de circulación de fluidos; a su vez, el pH predominantemente básico definido por la roca feldespática hace que las disoluciones hidrotermales liberen los metales de una manera similar a como ha sido estudiado en el skarn de Almadenes. Esta similitud de procesos es la que hace que la mineralización en ambos casos sea muy similar.

Los procesos hidrotermales y las implicaciones metalogénicas de estas episienitas son el objeto de una tesis doctoral en curso (J.M. Caballero).

III.2.2.- Zonas de cizalla

A lo largo de las bandas de cizalla desarrolladas durante la etapa II existe una circulación de fluidos y eventual precipitación que se manifiesta en la presencia de una anomalía geoquímica generalizada en Cu, Zn, W y Sn (APARICIO y BELLIDO, 1977, LOCUTURA y TORNOS, 1985). Localmente aparecen pequeñas concentraciones de metálicos sobre las que se han realizado calicatas (Indicio de La Mina, situado al E de la zona cartografiada y calicatas al E de la Estación de Otero). La mineralización está compuesta por esfalerita y calcopirita junto con bornita, magnetita y cobres grises diseminados en una roca hidrotermal que sustituye y cementa a la milonita y compuesta por clorita (ripidolita, anal. 107, ANEXO II), sericita, biotita verde (anal. 40-42), cuarzo, fluorita e ilmenita.

III.3.- EL SISTEMA HIDROTHERMAL SOMERO DE NAVALCUBILLA.

Las mineralizaciones situadas en las cercanías del granito de Navalcubilla tienen un conjunto de características comunes, tales como:

- Relación directa de todos los procesos (excepto quizás la formación de filones de cuarzo con wolframita) con la circulación de fluidos acuosos hiposalinos pobres en CO₂.
- Presencia de una alteración clorítica o filítica tardía,

- a veces superimpuesta a una skarnificación o episienitización.
- Esta alteración ha tenido lugar en un rango de temperatura entre los 350 y 250°C, a presiones hidrostáticas cercanas a las de ebullición, esto es, en condiciones muy similares para todos los tipos de mineralización.
 - Todas las mineralizaciones presentan una asociación geoquímica muy similar, con Zn-Cu-Sn-W (Pb-Bi-Ag), poco común en ambientes hidrotermales.
 - Excepto algunos skarns polimetálicos, las mineralizaciones hidrotermales tienen un contexto tectónico común, ya que están ligadas a estructuras tardihercínicas de dirección WNW-ESE, a la que se asocia el granito de Navalcubilla.

Estos datos sugieren que todos los indicios del área, tanto los skarns polimetálicos (Almadenes, La Cabeza, Revenga, Montoria) como las bandas de clorititas en las episienitas, las mineralizaciones diseminadas en las zonas de cizalla y los filones y greisenes del granito están ligados a un proceso hidrotermal común condicionado en su mayor parte por las estructuras de dirección WNW-ESE y cuyo foco térmico e incluso mineralizador puede ser el plutón de Navalcubilla o cuerpos similares subaflorantes. Aunque los fenómenos de episienitización y cloritización son comunes en todo el Guadarrama, la relación con las otras mineralizaciones parece indicar una superposición entre circuitos hidrotermales de carácter regional y local con relaciones todavía desconocidas.

La sucesión espacio temporal definida por la secuencia de temperaturas y presiones, así como las relaciones con las estructuras tectónicas y la distancia al granito permiten distinguir una sucesión de fenómenos hidrotermales definidos por la cronología relativa y la distancia al granito (FIG.132):

*** Mineralizaciones tempranas**

- Filones de cuarzo con wolframita, en el exocontacto del granito, que por comparación con otros similares y por las condiciones de emplazamiento del plutón parecen ligados a fluidos calientes (500-350°C), pertenecientes al sistema

H₂O-CO₂(-NaCl). La presencia de estos fluidos asociados a la wolframita, y de una feldespatización temprana indican la existencia de fluidos magmáticos, aunque solo en pequeña proporción.

- Skarns ricos en Zn, característicos de ambientes perigraníticos distales, formados a partir de fluidos algo más fríos, (450-350°C), pobres en CO₂ y algo salinos (0-8% NaCl equiv.). Tal como se discute en el capítulo II.3, estos fluidos son meteóricos.

Por lo tanto, ambas mineralizaciones son atribuibles a un proceso hidrotermal de alta temperatura formado a presiones relativamente elevadas (0.5-1 kb.), en condiciones de $P_1 \approx P_2$ y con evolución por mezcla desde fluidos magmáticos a meteóricos a medida que nos alejamos del granito. La relación de los filones con wolframita con fluidos magmáticos permite suponer para esta mineralización un origen por saturación y exsolución del granito. Aunque no existen datos termodinámicos precisos, parece que wolframio se moviliza a altas temperaturas en forma de H₂WO₄, (HIGGINS, 1985, EUGSTER, 1986) y casi siempre en relación con fluidos ricos en CO₂ (MANGAS, 1987). La precipitación de wolframita está generalmente ligada a una pérdida del CO₂ por inmiscibilidad o por mezcla con fluidos meteóricos. Ya que la presencia de una salbanda moscovítica en los filones indica que la ebullición no es un mecanismo dominante, la mezcla con fluidos meteóricos con un descenso de la salinidad y la temperatura del sistema (EUGSTER, op.ct., HIGGINS, 1985.), parece ser el proceso fundamental de precipitación de la wolframita. La formación de ferberita es interpretada como respuesta a una alta $a_{Fe^{2+}}$ de los fluidos magmáticos (KWAK et al., 1986) en ausencia de contenidos elevados de Ca²⁺ y Mn²⁺, más típicos de fluidos de menor temperatura (<500°C, WHITNEY et al., 1985), meteóricos o magmáticos muy evolucionados (EUGSTER, 1986), que estabilizan progresivamente scheelita y hubnerita, respectivamente. Esto es acorde con los datos de por WHITNEY et al. (1985), que demuestran que las disoluciones hidrotermales equilibradas con

un granito y a temperaturas menores de 500°C, casi no tienen Fe.

Ya que el estaño puede ser transportado por este tipo de fluidos y precipita preferentemente en las salbandas moscovíticas (EUGSTER, 1986), su ausencia en estos filones solo puede ser atribuida a la ausencia de este metal en la fase fluida magmática; esto implica que la mayor parte del Sn se incorpora a la red de los minerales primarios (ilmenita, biotita) y es liberado durante la alteración tardía. El origen del Zn del skarn distal es más problemático, aunque el fraccionamiento preferente del Zn y Mn en la fase fluida en el caso de los sistemas perigraníticos (EUGSTER, 1986), parece sugerir que el fluido conserva una cierta signatura magmática.

- * Mineralizaciones de baja temperatura ligadas a la circulación de fluidos algo más fríos (400-250°C), poco salinos (0-11.47%NaCl equiv.) y pobres en CO₂, con mineralizaciones desarrolladas a presiones hidrostáticas y probablemente litostáticas bastante inferiores a las anteriores (P_i entre 1 y 0.5 kb, P_n cercana a la curva L-V). Esto último implica una variación importante en el régimen del sistema hidrotermal con desarrollo de una fracturación y/o erosión generalizada.
- Mineralizaciones proximales compuestas por greisenes con Sn-Cu-Zn y reemplazamientos tardíos en los filones por scheelita y sulfuros.
- Mineralizaciones distales, condicionadas por la disposición de las fracturas mayores. Son mineralizaciones ligadas a la alteración clorítica de episienitas y cizallas y entre ellas se incluyen los aposkarns, tipo Almadenes, imbricados con zonas de cizalla.

Los fluidos que intervienen en este proceso de baja temperatura y en la formación de skarns distales de alta temperatura tienen características propias de fluidos de tipo meteórico (Cap.II.3). La alteración ácida a temperaturas intermedias (entre 400 y 300°C) del granito de Navalcubilla con

redistribución de los elementos metálicos (anal.47, ANEXO I), las paragénesis con W (scheelita), Sn, Cu y Zn y la composición del fluido indican que probablemente ha sido la alteración hidrotermal del granito, y quizás de las rocas adyacentes, el mecanismo principal de incorporación de los metales a la fase fluida. Ya que las condiciones son similares a las del skarn de Almadenes, parece que el transporte se realiza fundamentalmente en forma de cloruros (Zn, Pb y Cu), complejos (OH) en el caso del Sn y HWO_4^- y WO_4^{2-} en el caso del W.

La precipitación de la casiterita, calcopirita y metales base en el greisen está claramente ligada a la neutralización del fluido por reacción con rocas silicoaluminicas, ebullición y formación de greisen ácido (SHEPHERD et al., 1985, EUGSTER y WILSON, 1986). La ausencia de casiterita en los filones puede ser debida a la poca influencia que tiene la ebullición sin variación del pH en la desestabilización de los complejos (OH), tal como apuntan los datos termodinámicos de la Segunda Parte (Cap.VII.6.4).

La ausencia de scheelita primaria en el greisen y filones solo puede deberse a la alta solubilidad de ésta a bajas temperaturas y presiones (NEWBERRY y EINAUDI, 1981). Sin embargo, la ebullición es capaz de retrogradar gran parte de la wolframita depositada previamente a scheelita y de incorporar parte de este W al fluido. Los datos experimentales de BAUMER et al. (1985a y b) demuestran que esta scheelitización de la wolframita solo es posible por incremento de la $a\text{Ca}^{2+}/a\text{Fe}^{2+}$, del XCO_2 o del pH. Visto que los dos primeros procesos no parecen darse en los filones perigraníticos, la basificación del medio por greisenización del encajante parece el responsable de la formación de la scheelita e incorporación del wolframio a la fase fluida.

La presencia de pirrotina y/o calcopirita diseminadas en los granitos de Navalcubilla sugiere que una fase fluida en equilibrio con el granito tendría hasta 6500 ppm de S (en base a

los datos de BURNHAM, 1979); la destrucción de este granito, por lo tanto, puede ser el origen del azufre de las mineralizaciones. Esto es acorde con las composiciones isotópicas del azufre en yacimientos de este tipo, que suele corresponder a un origen esencialmente magmático (e.g., GUY, 1979, SO et al., 1983, BROWN et al., 1985, OHMOTO, op.ct.).

Una vez establecidas las relaciones de conjunto, a continuación se analizan los diferentes factores que tienen influencia en un sistema hidrotermal teórico, cuyo foco es el granito de Navalcubilla y donde los fluidos son canalizados por discontinuidades menores en los ambientes proximales y por fracturas mayores en los distales.

III.3.1.- Profundidad de emplazamiento

El emplazamiento somero parece ser una condición fundamental para el desarrollo de mineralizaciones perigraníticas, ya que por debajo de aproximadamente 2-2.5 kb., no existen ambientes favorables para el desarrollo de fracturas frágiles y circulación hidrotermal (BURNHAM, 1979) y solo es posible encontrar ciertos skarns y greisenes abisales y mesoabisales (ZHARIKOV, 1970, EINAUDI et al., 1981). La profundidad de emplazamiento está condicionada fundamentalmente por (NEWBERRY y EINAUDI, 1981):

- Presencia de niveles que frenan el ascenso del granito, como cuarcitas y mármoles.
- Quimismo de la roca ígnea.
- Contenido en agua y volátiles.
- Aspectos estructurales.

En nuestro caso el primer factor puede ser eliminado ya que estas rocas no tienen un desarrollo regional importante en el Sistema Central Español. En el caso de las rocas ígneas ácidas, las curvas experimentales muestran que éstas solo pueden alcanzar ambientes epizonales por condiciones de subsaturación de agua (e.g., BROWN y FYFE, 1970) o por un ascenso rápido a favor de una estructura, que favorece la cristalización a presiones más someras de un magma sobrecalentado.

III.3.1.1.- Contenido en agua

El contenido en agua del magma es el mecanismo principal que controla la profundidad de emplazamiento de los granitos mineralizados; a mayor subsaturación en agua, las profundidades de emplazamiento pueden ser progresivamente menores. Es difícil de hacer una estimación correcta, ya que a presiones intermedias los contenidos en agua de los magmas varían en un estrecho margen (4-6% H_2O) y pequeñas variaciones condicionan mucho la curva "liquidus".

En el caso concreto de Navalcubilla existen algunos criterios geológicos que permiten calcular semicuantitativamente la proporción de los fluidos magmáticos:

- Las texturas de grano fino son indicativas de procesos magmáticos en condiciones de subsaturación de fluidos (SWANSON et al., 1988).
- La extrapolación a 1 kb de la secuencia de cristalización en granitos obtenida por NANEY (1983), indica que en el caso del granito porfídico de Navalcubilla, con evoluciones del tipo

BtI / Plag+Q (Fenocristales) / BtII + Plag + Fk + Q (Matriz)

hay cierta subsaturación en agua, mientras que en la facies aplítica, con secuencias de cristalización de tipo

Bt / Plag / Q / Fk

indican condiciones algo más ricas en fluidos durante la cristalización de esta segunda facies.

- La aparición de aureolas de metamorfismo de contacto con fenómenos de deshidratación (BELLIDO, 1979) en otros granitos del SCE sugiere la presencia de emplazamientos de granitos subsaturados en agua, tal como han demostrado PLANT et al. (1985).
- La ausencia de pegmatitas mineralizadas (MANNING, 1985) y greisenes de alta temperatura indican que la proporción de

fluido en el granito era relativamente baja. Sin embargo, la presencia de cavidades miarolíticas y de fenómenos tempranos de feldespatización y albitización (POLLARD, 1983) indican que se alcanzó la saturación en los últimos estadios de la cristalización.

Estos criterios, así como la poca importancia de las mineralizaciones consideradas como magmáticas, apuntan al hecho de que el granito de Navalcubilla se ha formado en condiciones relativamente "secas" o subsaturadas en agua, emplazándose posteriormente en condiciones más someras que las esperadas para un granito de su misma composición saturado en fluidos. La cristalización progresiva produce una sobresaturación tardía que es responsable de la exsolución de pequeñas cantidades de fluido.

III.3.1.2.- Otros componentes volátiles.

Un rasgo característico de ciertos granitos muy evolucionados es la alta concentración en volátiles (F y B fundamentalmente) que producen un descenso de la solidus del granito. Así, los datos experimentales de MANNING (1985) indican que un 4% F es capaz, a 1 kb., de desplazar la solidus desde los 720° hasta los 630°C, permitiendo el emplazamiento a presiones someras, aún en condiciones de saturación de agua (WINKLER, 1978).

Sin embargo, la escasez de turmalina en la roca ígnea y en las rocas hidrotermales excluye un papel importante del boro en la evolución de los granitos del Sistema Central. La ausencia de minerales con F (fluorita y topacio) en la paragénesis primaria indica, asimismo, contenidos originales en F inferiores a 500 ppm (MANNING, com.pers.). En el caso del granito de Navalcubilla la roca inalterada presenta alrededor de 400 ppm de F (anál. 46, ANEXO I); valores tan bajos de fluór no parecen afectar sensiblemente a la solidus (MANNING, 1985).

III.3.1.3.- Aspectos estructurales

Una de las características fundamentales del plutonismo

peraluminico de tipo colisional es la asociación directa con estructuras extensionales profundas (HARRIS et al., 1986), asociación puesta de manifiesto para el plutonismo postorogénico del Sistema Central Español por CASQUET et al. (1988).

El granito de Navalcubilla está relacionado con una de estas estructuras, tal como indican la relación espacial con bandas de cizalla, en parte extensionales, (Cap.II, Primera Parte), cuyas direcciones son coincidentes con las direcciones de los diques de pórfido asociados y las orientaciones de flujo de las biotitas. Esta relación puede haber favorecido un ascenso rápido, y por lo tanto, un emplazamiento en condiciones relativamente sobrecalentadas del fundido granítico. Consecuencia de este ascenso brusco es la presencia de sillimanita en el granito (NEWBERRY y EINAUDI, 1981) y la existencia de texturas porfídicas tan netas (SWANSON et al., 1988).

* * * * *

Estos datos sugieren que el emplazamiento epizonal del granito de Navalcubilla ha sido motivado por una combinación de la subsaturación en fluido del granito y la relación con estructuras profundas. Las características generales del plutón de Navalcubilla son similares a las citadas últimamente para muchos de los granitos mineralizados con W-Sn, y en menor grado Zn-Pb-Cu del Macizo Hespérico, donde las mineralizaciones aparecen ligadas a cuerpos circunscritos y tardíos (SERRANO PINTO et al., 1988) emplazados a favor de estructuras distensivas y con emplazamiento somero (e.g., ARRIBAS, 1978, LOCUTURA y TORNOS, 1985, BELLIDO et al., 1987, GARCIA CASCO et al., 1988, LOPEZ PLAZA y CARNICERO, 1988). Sin embargo, todas éstas son claramente diferenciables de las mineralizaciones ligadas a cúpulas albiticas con paragénesis Sn-Li-(F-Be-Nb-Ta-W) (granitos especializados s.s.) que son casi siempre anteriores a las últimas fases de deformación (e.g., Penouta, El Trasquilón, La Fregeneda).

III.3.2.- Células hidrotermales y duración del sistema hidrotermal

La aplicación del modelo de NORTON y KNIGHT (1977) para la etapa temprana de circulación hidrotermal en las inmediaciones del granito de Navalcubilla indica que, en ausencia de fracturas importantes, el fluido puede llegar a una distancia de hasta 2 km. en unos 15000-20000 años, distancia suficiente como para explicar la génesis de skarns distales con Zn (Revenge, Almadenes y Hondalizas) y otros similares reconocidos en diversos lugares (e.g., EINAUDI et al., 1981).

La apertura de zonas mayores de fractura durante la etapa tardía implica una canalización de la energía térmica y fluidos en un sistema abierto. La expansión lateral del sistema hidrotermal es superior a la vertical y se traduce en que, en alrededor de 160000 años, este puede llegar hasta una distancia de 8 km. del granito, con un máximo de expansión a los 200-300°C. Este modelo explica satisfactoriamente la poca importancia del aposkarn en los skarns más alejados de los granitos sin conexión con las cizallas; a la inversa, en los skarns imbricados con la zona de cizalla el desarrollo del aposkarn y mineralización asociada es máximo.

Los cálculos sobre el tiempo de formación de un skarn han llevado a resultados muy contradictorios. Aplicando valores admisibles para el sistema hidrotermal de Navalcubilla (permeabilidad entre 10^{-12} y 10^{-9} cm²), y según la metodología de KERRICK (1977), GUY (1979) y CRISS y TAYLOR (1986), se obtienen flujos medios de 12-25 gr/cm²año y velocidades medias de 2.3 m/año. Si se asume que la velocidad del crecimiento metasomático es equivalente a la del fluido se calcula que el skarn de Almadenes, como representativo de éste, se ha formado entre 1 y 100 años. Sin embargo, si se asume que el crecimiento metasomático es considerablemente más lento que la circulación de fluido (≈ 0.001 m/año), tal como demuestra GUY (op.ct.), la duración del skarn sería superior a 10 M.a. Ambos valores son extremos, tal como han sugerido los respectivos autores de los

modelos. En el segundo es probable que el error esté en el cálculo de la porosidad, que siempre es superior a lo esperado (e.g., VILAS y NORTON, 1977).

La duración del sistema hidrotermal también puede ser calculada a partir de las ecuaciones y gráficos de CATHLES (op.ct.) y CRISS y TAYLOR (op.ct.), que asumen que todo el calor expulsado del granito es difundido en el sistema. En nuestro caso, las dimensiones del granito de Navalcubilla son un mínimo de 800 m. de radio por una profundidad estimada de unos 3000 m. Según el modelo de CATHLES (1981), para los sistemas donde dominan los procesos convectivos, el tiempo (en sg.) es:

$$\text{Tiempo} \approx t_c (\Delta T_0 / T - 1)$$

donde ΔT_0 es el contraste de temperatura entre la inicial de la intrusión y la del encajante, T es la temperatura instantánea y t_c es el tiempo de enfriamiento característico del plutón y se calcula por:

$$t_c \approx \frac{-k_p \rho_0 C_f \Delta T^2}{V p_m C_m Z}$$

donde ΔT es el contraste de la temperatura de intrusión con la actual del granito. La extrapolación en sus gráficos muestra que para un granito equivalente existe una pérdida por conducción del 25% en 10^5 años, mientras que la misma pérdida por convección se produce en 50.000 a 60.000 años; en este caso la pérdida por convección es muy superior a la calculada matemáticamente (menor de 10^5 años).

Este esquema es discutido por CRISS y TAYLOR (1986), que proponen las ecuaciones alternativas

$$\text{Tiempo} \approx R^2 / K$$

para el flujo de calor conductivo y donde R es el radio del cuerpo ígneo,

y

$$\text{Tiempo} = \frac{C_m \cdot P_m \cdot R^2}{k \cdot g \cdot \rho \cdot C_r \cdot \alpha \cdot T}$$

para el convectivo. Ya que, en el caso de los granitos, casi todos los parámetros son relativamente constantes, el tiempo de enfriamiento depende casi exclusivamente del tamaño del plutón y de la permeabilidad. En este caso, las edades calculadas para el sistema hidrotermal varían entre 500 años para convección pura y casi 6 M.a. para una conducción sin circulación hidrotermal; entre ambos valores se encuentra el tiempo de enfriamiento real. Esta corta duración del sistema es consistente con la permanencia de los sistemas hidrotermales someros, donde las duraciones medias estimadas en otros sistemas perigraníticos varían entre 10^4 y 10^6 años (KERRICK, 1977, JACKSON et al., 1982, JOHNSON y NORTON, 1985), aunque los datos geocronológicos obtenidos recientemente por SNEE et al., (1988) en Panasqueira indican para la alteración hidrotermal una duración muy superior, del orden de 4 M.a. (entre 296 y 292 M.a.). Una mayor duración en los sistemas hidrotermales es, por lo tanto, explicable únicamente por intrusiones múltiples o por la aparición de fuentes térmicas distintas del calor magmático.

Con el fin de resolver si el granito de Navalcubilla puede generar suficiente calor como para hacer circular el fluido necesario para formar la mineralización de Almadenes, se ha elaborado un pequeño esquema basado en el modelo de CATHLES (1981). A grandes rasgos, la mineralización de Zn tiene alrededor de 2.6 millones de toneladas con 1.9%Zn, esto es, cerca de 50.000 tm. de Zn. Asumiendo una capacidad de transporte mínima de 100 ppm (muy inferior a la calculada en el Cap.VII.4.2 de la Segunda Parte), se necesitan 5×10^{11} kg. de fluido para formar la mineralización; la masa de granito necesaria para movilizar esa cantidad de fluido es:

$$M_1 = Q / C_m / C_r \ln (\Delta T_0 / \Delta T)$$

donde Q es la masa de agua necesaria para enfriar el granito, que es independiente de la permeabilidad (CATHLES, 1979, 1981).

Para un valor medio de la capacidad calorífica de la roca saturada, C_m , de $2 \text{ cal/}^\circ\text{Cgr}$ y de la capacidad calorífica del fluido, C_f , de $1 \text{ cal/}^\circ\text{Cgr}$, tenemos que para una bajada de temperatura de 700 a 300°C con una temperatura del encajante 100°C , necesitamos $2.28 \times 10^{11} \text{ kg.}$, que son aproximadamente 81.4 millones de m^3 de granito, esto es, un plutón de 433 mt. de lado, dimensiones muy inferiores a las estimadas para el plutón de Navalcubilla. A la inversa, el granito de Navalcubilla, con un volumen estimado de $6 \times 10^9 \text{ m}^3$ (2 km^2 de superficie y unos 3000 m. asumidos de profundidad, con $d=2800 \text{ kg/m}^3$, $1.68 \times 10^{13} \text{ kg}$) puede movilizar, al caer de 700 a 300°C , alrededor de $3.6 \times 10^{13} \text{ kg.}$ de agua, esto es, unas 72 veces el fluido necesario para formar la mineralización de Almadenes.

La alteración de ese volumen de granito, con exclusivamente 30 ppm de Zn , puede dar lugar a una mineralización de 504000 tm. de Zn , 10 veces el volumen del depósito de Almadenes; tal como se ha estudiado previamente, el fluido movilizado llega a ser más de un 200% del peso del granito, esto es, suficiente para movilizar todos los metales en él contenidos. Estos razonamientos indican que no es necesaria la existencia de mineralizaciones previas al granito para explicar la formación del skarn mineralizado.

La conclusión obvia de este cálculo es que un pequeño cuerpo del tamaño del granito de Navalcubilla y durante la etapa convectiva principal (entre 700 y 300°C), puede generar un sistema hidrotermal capaz de formar mineralizaciones de tamaño muy superior al skarn de Almadenes a una distancia de hasta 8 km. a la redonda, siempre que exista la cantidad de fluido necesario y la vía de transporte adecuada.

Finalmente se pueden atribuir a la etapa convectiva más tardía los abundantes filones de cuarzo hidrotermal zonado y estéril, localmente con estructuras jasperoides, que aparecen con dirección NNE-SSW en el área (etapa IV). En otras zonas del Sistema Central Español aparecen filones de cuarzo, localmente

con Cu-Zn-Pb (LOCUTURA y TORNOS, 1985) y mineralizaciones "epitermales" (LOCUTURA y TORNOS, 1987, MARTINEZ FRIAS et al., 1988), ya con influencia de aguas meteóricas someras.

La historia metalogénica del área finaliza con la formación de mineralizaciones de U en las zonas más fracturadas de las episienitas. Este uranio parece estar ligado a fenómenos "per descensum" ligados a las paleosuperficies postpaleozoicas y que han dado lugar a mineralizaciones estratiformes de uranio en las litologías suprayacentes.

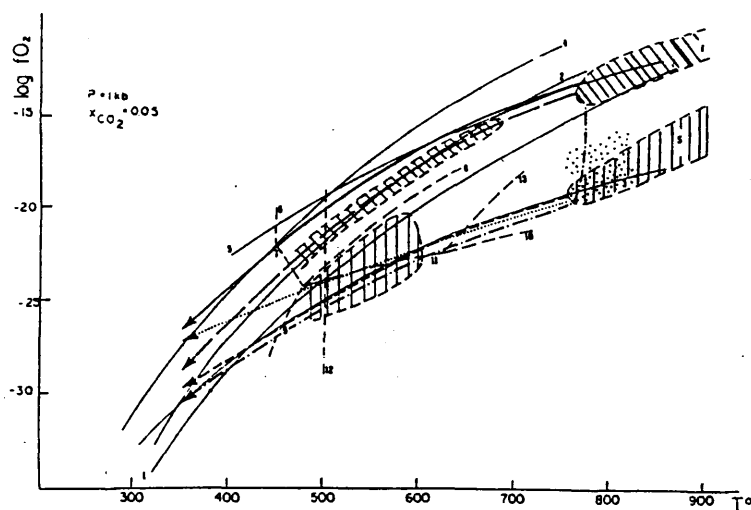


FIG. 131. - Evolución fO_2 -T de los granitos y skarns asociados del Sistema Central Español en comparación con los trends de otros skarns de la Península Ibérica (basado en CASQUET y TORNOS, 1989), granitos "I" con pórfidos y skarns cupríferos asociados (rallado inclinado, EINAUDI et al., 1981) y granitos "S" con mineralizaciones de Sn y W (rallado vertical, OHMOTO, 1986, SWANSON et al., 1988); la zona punteada indica la estabilidad aproximada de los granitos del Sistema Central Español en base a la composición de ilmenitas y biotitas (de BRANDEBOURGIER, 1984). Las constantes de equilibrio, coeficientes de fugacidad y equilibrios del programa SUPCRT (HELGESON et al., 1978), EINAUDI et al. (1981), OHMOTO (1986), SWANSON et al. (1988) y CASQUET y TORNOS (1989). Línea de trazos cortos: Skarn magnésico de Sn-W del Carro del Diablo; línea punteada: Skarn cálcico polimetálico de Almadenes; línea continua: Skarn cálcico férrico de Cala y Rivera de Cala; líneas discontinua: Skarn cálcico de W de Costabona; línea de punto raya: skarn cálcico de W de Salau. Los campos de estabilidad son solo aproximados, ya que las curvas están desplazadas por la solución sólida en minerales y la fCO_2 . Curvas calculadas o corregidas a 1 kb. de Pístitica = Pístita, $XCO_2 = 0.05$. El equilibrio H_2S-SO_2 de EINAUDI et al. (1981). Los campos de los granitos "S" e "I" de OHMOTO (1986). (1) Tampón QFM (2) $Py+H_2 = Po+O_2$ (3) $CO_2 = C+O_2$ (4) Tampón HM (5) Tampón SO_2-H_2S (6) $Ad+CO_2 = Hm+Q+Cc$ (7) $Ad+CO_2 = Ht+Q+Cc$ (8) $Hd+O_2 = Ad+Ht+Q$ (9) $Hd+CO_2+O_2 = Ht+Q+Cc$ (10) $Ht+Wo+Q = Cc+Hd+O_2$ (11) $Ad+CO_2 = Cc+Hd+at+O_2$ (12) $Wo+CO_2 = Cc+Q$ (13) $Ad = Ht+Wo+O_2$.

IV.- HIDROTHERMALISMO LIGADO A INTRUSIONES MESOABISALES: EL PLUTON DE RASCAFRIA - EL PAULAR

El plutón de Rascafría - El Paular está formado por granitos de grano grueso biotíticos banales, con unas facies apicales y diques de aplitas marcadamente más leucocráticos y ácidos. A éstas últimas se asocian las únicas mineralizaciones existentes en el área, de tipo skarn. Estos skarns son bastante frecuentes en el área, bien de tipo magnésico (skarn del Carro del Diablo) o cálcico (skarns de Artiñuelo, Pájaros y Cotos), y presentan casi exclusivamente una mineralización de Sn-W o W con muy pocos sulfuros. Finalmente, hay que indicar que no se ha localizado ninguna mineralización filoniana ni greisen con W-Sn; únicamente existen pequeñas venas con arsenopirita, ya estudiadas en la Segunda Parte. Las episienitas oquerosas que aparecen cortando a este cuerpo granítico son estériles (<10 ppm de Cu, Zn, Pb, Sn y W) y sus características fisicoquímicas parecen indicar que son procesos hidrotermales totalmente desligados de los procesos hidrotermales perigraníticos.

IV.1.- ASPECTOS GEOQUIMICOS

Geoquímicamente estos leucogranitos muestran características favorables para la formación de mineralizaciones hidrotermales, tales como el carácter peraluminico (2.49-3.13 de corindón normativo, anal. 51 y 52, ANEXO I) y contenidos elevados de Sn y W (20 y 30 ppm, respectivamente).

El granito de Rascafría - El Paular muestra criterios de haberse emplazado a presiones cercanas a los 2 kb., bastante superiores a las del granito de Navalcubilla. Así, a 2 kb., una secuencia de cristalización magmática:

Bt / Plag / Q / Fk

indicaría contenidos de H₂O entre 5 y 6%, muy cercanos a la saturación a la presión de emplazamiento. Los altos contenidos

en fluorita y fluoborita del skarn no son reflejo de una alta actividad de volátiles en el conjunto del granito, pues no se han observado minerales indicadores de ello, tales como fluorita o topacio, en las facies no alteradas. El escaso volumen de fluidos exsueles se manifiesta en la reducida cantidad de pegmatitas (MANNING, 1985), la ausencia de greisenes y la ausencia de turmalinización de las rocas encajantes.

IV.2.- ALTERACION HIDROTHERMAL Y COMPOSICION DE LA FASE FLUIDA

A diferencia de lo extensivo de la alteración hidrotermal sobre y alrededor del granito de Navalucubilla, en el plutón de Rascafría - El Paular ésta es muy accesoria. La alteración sobre el granito se reduce a la frecuente formación de moscovita tardimagmática a partir de la andalucita y biotita, una cloritización local de biotitas, y una sericitización de feldespatos. Esta formación de moscovita en grandes placas parece ser debida a fenómenos autometasomáticos de alta temperatura, en relación aparente con fluidos tempranos y sin relación aparente con la alteración hidrotermal postconsolidación propiamente dicha.

En el caso del skarn del Carro del Diablo, la asociación geoquímica Sn-W, junto con el alto contenido de flúor y boro, la localización en la cúpula del granito y la relación directa con pegmatitas apuntan hacia un origen magmático para los fluidos, exsueles durante la cristalización final del granito. Finalmente, la pequeña proporción de sulfuros, así como la existencia de muy poca retrogradación en el skarn y los aspectos petrográficos del granito apoyan la idea de la poca participación de las aguas meteóricas durante el desarrollo de la alteración hidrotermal del granito.

Estos fluidos magmáticos residuales, enriquecidos en volátiles, W y Sn, se concentrarían en las facies apicales y darían lugar, por un lado a los leucogranitos y pegmatitas, y por otro a fenómenos metasomáticos en los mármoles. Sin embargo, los datos parciales de inclusiones fluidas indican que los

fluidos eran fundamentalmente hiposalinos y pobres en CO_2 , mientras que los fluidos típicamente en equilibrio con magmas residuales son ricos en CO_2 (ROEDDER, 1984). Esta aparente contradicción podrá ser resuelta en un futuro por medio de isótopos estables.

Todos estos datos indican la poca o nula importancia de la circulación hidrotermal en estos granitos. Sin embargo, la movilidad de estos fluidos ha sido relativamente elevada, tal como se deduce de la aparición de skarns con W distales; probablemente estos fluidos migran lentamente a favor de discontinuidades menores.

La zonalidad que muestran los skarns alrededor del granito de Rascafría - El Paular, con una zona interna de W-Sn y otra externa de W es similar a la citada en diversas mineralizaciones perigraníticas del Orógeno Hercínico (e.g., MANGAS, 1987) y fruto de la mayor capacidad de migración de los compuestos de W que de los de Sn.

IV.3.- EL CIRCUITO HIDROTHERMAL

El granito de Rascafría - El Paular muestra un comportamiento hidrológico mucho más sencillo que el que aparece en cuerpos someros. La extensión del sistema hidrotermal es mucho más limitada, reduciéndose al inmediato entorno del granito, según un modelo de tipo P3 (VILAS y NORTON, 1977). Los datos obtenidos indican que a estas presiones, con pequeños gradientes de presión y a bajas permeabilidades (del orden de 10^{-14} cm^2), los flujos y velocidades del fluido eran muy bajas (del orden de 0.09 a 0.14 $\text{gr/cm}^2\text{año}$ y de 0.09 a 0.14 m/año , respectivamente). Las velocidades calculadas por el método de GUY (1979) son muy similares a las obtenidas por este autor en el skarn de Costabona (del orden de 2×10^{-9} a $5.8 \times 10^{-11} \text{ m/año}$), que son anormalmente bajas.

El tiempo de formación del skarn, tomando la ecuación de GUY (op.ct.), con los datos calculados a partir de CATHLES (1981) y

CRISS y TAYLOR (1986) es muy superior al de cualquier proceso geológico, por lo que se supone erróneo. Una estimación del tiempo de enfriamiento del plutón a partir del método de CATHLES (1981) y CRISS y TAYLOR (1986) permite estimar la duración del sistema hidrotermal entre 0.5 y 36 m.a., si se asume convección o conducción pura, respectivamente. Estos valores son extremos entre los citados en otros cuerpos profundos (1 a 5 m.a., CATHLES, 1981, hasta 10 m.a., CRISS y TAYLOR, 1986), pero siempre muy superiores a los de cuerpos epizionales.

V.- MODELO GENERAL

V.1.- COMPARACION DE LA EVOLUCION DE LOS DOS SISTEMAS HIDROTERMALES

El estudio de la evolución de los dos sistemas hidrotermales, uno somero y otro profundo muestra la complejidad y grandes diferencias de evolución entre uno y otro (CUADRO XLV), que representan dos ejemplos extremos en el Sistema Central Español y por extensión muchos del Macizo Hespérico.

V.1.1.- Resumen del sistema hidrotermal ligado al granito de Navalcubilla.

- Intrusión y cristalización de un plutón circunscrito de granitos porfídicos en ambiente epizonal y frío y en condiciones deficitarias de agua. Se emplaza a favor de una estructura extensional que condiciona la propia forma del cuerpo y la disposición de los diques de pórfido asociados.
- Intrusión de leucogranitos más ricos en agua, todo ello a temperaturas cercanas a los $730 \pm 10^\circ\text{C}$ y 1 kb de presión litostática (≈ 3.7 Km.).
- En los últimos estadios de la cristalización magmática hay una exsolución de fluidos acuoso-carbónicos en equilibrio con el magma y probablemente poco enriquecidos en volátiles (F, B) con formación local de cavidades miarolíticas, pegmatitas y fenómenos autometasomáticos de potasificación y albitización.
- Establecimiento de un sistema hidrotermal convectivo de alta temperatura que da lugar a:
 - * Filones de cuarzo con wolframita en la cúpula del granito, generados entre 550 y 350°C . Estas mineralizaciones pueden estar ligadas, bien a la inmiscibilidad de la fase fluida, bien a la dilución y enfriamiento, por fluidos meteóricos, de las disoluciones acuosas ricas en CO_2 en equilibrio con el granito.
 - * Con carácter distal, formación de skarns cálcicos ricos en Zn, Mn y localmente Sn entre 500 y 350°C a partir de fluidos probablemente meteóricos, hiposalinos y pobres en CO_2

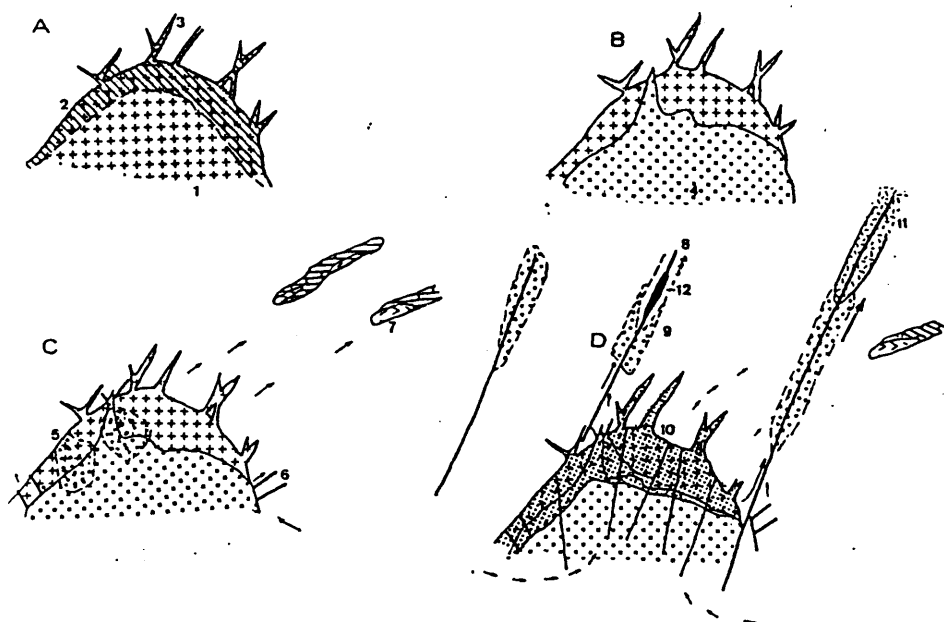


FIG.132.- Esquema evolutivo de las intrusiones y alteraciones hidrotermales asociadas al granito de Navalcubilla. (A) Intrusión de la facies porfídica (1) con formación de borde de enfriamiento (2) y desarrollo de diques de pórfido (3). (B) Intrusión de los leucogranitos de grano fino (4) (C) Desarrollo de fenómenos autometasomáticos de alta temperatura (potasificación y albitización) locales (5). Establecimiento de un sistema convectivo temprano de poca entidad con formación de filones con wolframita (6) ligados a la exsolución de fluidos en equilibrio con el leucogranito. Formación de skarns distales de Zn (7). (D) Instauración de un sistema hidrotermal convectivo tardío a favor de fracturas mayores y con posible interferencia con circuitos regionales, con fenómenos de episienitización (8) y alteración ácida más tardía (9) ligada a la formación del aposkarn (Zn-Cu-Sn-(W)) sobre el skarn de alta temperatura (11). Alteración meteórica del granito con formación de greisenes (Cu-Sn-(Zn))(10) asociados a la ebullición del sistema; formación de clorititas mineralizadas (Cu-Zn-Sn-W) sobre el greisen, skarn, episienitas (12) y en la zona de cizalla.

(Almadenes, Revenga..).

- Desarrollo de una circulación hidrotermal convectiva de baja temperatura (<400°C) y a menores presiones, con apertura del sistema hidrotermal y entrada generalizada de aguas metaóricas, pobres en CO₂ y NaCl. La circulación estaría canalizada por discontinuidades mayores, donde la velocidad de flujo es muy alta. Este circuito hidrotermal probablemente está imbricado, en una magnitud desconocida, con otros circuitos hidrotermales regionales. En esta segunda etapa se distinguen, a su vez:
 - * Un proceso de temperatura intermedia, ligado a una primera etapa de deformación, entre 400-350°C, que produce fenómenos de episienitización en los granitos y, probablemente con carácter algo más tardío, la formación del skarn intermedio en los mármoles.
 - * Una etapa II, mayoritariamente tensional, con alteración ácida en los granitos y formación de un skarn anfibolítico entre 400 y 300°C a presiones hidrostáticas cercanas a los 500 bars. La alteración hidrotermal de los granitos produce un lavado del Cu, Sn, Zn (Bi, Pb, Ag) contenidos en los minerales primarios con incorporación en forma de cloruros y compuestos (OH) a la fase fluida. Su precipitación está definida casi exclusivamente por la desestabilización de complejos por incremento del pH en el skarn.
 - * Una ebullición, probablemente diácrona en el sistema hidrotermal, entre 350 y 300°C, responsable de la greisenización en las rocas silicicoaluminicas, con precipitación del Sn, Cu y Zn en greisenes y que reactiva los filones con wolframita previos; en éstos la wolframita es retrogradada a scheelita, parte de la cual es incorporada a la fase fluida.
 - * Una cloritización tardía (300-250°C) ligada a la etapa III, de carácter distensivo y probablemente también asociada a ebullición. Esta alteración se desarrolla tanto sobre el skarn previo como sobre los granitos, zonas de cizalla y episienitas, con precipitación del Sn, Cu y Zn y scheelita



FIG. 133. - Esquema evolutivo de la intrusión y alteración hidrotermal del granito de Rascafría - El Paular. (A) Intrusión del granito de grano grueso (1) con formación de facies apicales más diferenciadas (2). (B) Desarrollo de skarns proximales de Sn-W (3) y distales de W (4).

en ambientes alcalinos.

- Procesos hidrotermales póstumos, a temperaturas subcríticas (<250°C) (epitermal s.l.) que producen retrogradación de las paragénesis previas y rellenos hidrotermales de cuarzo.

La mayor parte de este proceso parece haber tenido lugar en un intervalo de 1 y 2 M.a, aunque la etapa póstuma se puede prolongar durante algunas decenas de millones de años.

V.1.2.- Resumen de la evolución del sistema hidrotermal ligado al granito de Rascafría - El Paular.

- Intrusión de granitos de grano grueso en un ambiente mesozonal y en condiciones de saturación de fluidos (FIG.133).
- Cristalización lenta con emplazamiento apical de diferenciados ácidos, leucogranitos enriquecidos en volátiles.
- Exsolución de un pequeño volumen de fase fluida en equilibrio con el magma y enriquecida en volátiles (F, B), Sn y W.
- Metasomatismo de alta temperatura con desarrollo de un skarn magnésico proximal con Sn-W.
- Migración de estos fluidos, con posible mezcla con fluidos meteóricos o metamórficos, a lo largo de discontinuidades menores y con formación, muy localizada, de skarns cálcicos con W.
- Circulación convectiva hidrotermal, muy tardía, con formación de episienitas oquerosas.

Este sistema hidrotermal es de mucha mayor duración que el anterior, del orden de 10 M.a, aunque su extensión y capacidad de transporte es mucho más pequeña.

V.2.- LOS SKARNS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL. MODELO DE CONJUNTO.

El estudio de los skarns del Sistema Central Español muestra que el estilo de mineralización está muy condicionado por un conjunto de variables que se reflejan en la mineralogía silicatada según un esquema general similar al propuesto por

	RASCAFRIA-EL PAULAR	NAVALCUBILLA
MORFOLOGIA	Facies apical plutón granitos gr.gr.	Plutón: Pórfido granítico Leucogranito gr.fino
TEXTURAS ROCAS FILONIANAS	Grano grueso a fino Aplitas	Porfídicas a grano fino Pórfidos graníticos
PEGMATITAS	Pocas	Pocas
GEOQUIMICA	Peraluminico Ilmenítico (baja fO ₂) Sn= 20 ppm W = 30 ppm SiO ₂ = 74.2-76%	Sn= 0-30 ppm W = 0-10 ppm SiO ₂ = 70.8-74.7%
EDAD	PostF3	PostF3
CONTROL ESTRUCTURAL	Pliegues N-S ligados a extensión?	Zona cizalla tardihercínica distensiva
PROFUNDIDAD	Mesozonal (2 kb)	Epizonal (1 kb)
CONTENIDO AGUA	Saturado 5-6%	Subsaturado
VOLATILES	Contenido medio F,B	Contenido bajo F>B
ALTERACION HIDROTHERMAL	Poca	Generalizada
Alta temp.	moscovitización	feldespat., albitiz.
Baja temp.	sericitización	silicif., moscovit. cloritización, greisen
ORIGEN METALES		
W	Fluido magmático	(retrogr. wolframita)
Sn	Fluido magmático	Alter. minerales primarios
Zn, Cu, Pb	Alter. minerales primarios	
CORRELACION GEOQUIMICA	Sn-W-Cu-Zn-Pb W (0.26-0.78)	Sn-Cu-Zn (0.24-1) W (-0.25 a 0.10)
FLUIDOS	I.- H ₂ O-NaCl (4-6%NaCl eq)	I.- H ₂ O-CO ₂ -(NaCl)?? II.- H ₂ O-NaCl (<11.5%NaCl eq) Ebullición
MINERALIZACION		
Metasom. (I?) Skarn Sn-W proximal (I?) Skarn W distal		(II) Skarn Zn-(Sn) distal (II) Greisen Sn-Cu-Zn endocontac. (II) Aposkarn Zn-Cu-Sn distal (II) Cizalla W-Sn-Cu-Zn distal (II) Clorititas W-Sn-Cu-Zn distal (I) Filones wolframita (II) Sustitución sch-Cu-Zn filones
Filoniana (?) Filón Apy		

	RASCAFRIA-EL PAULAR	NAVALCUBILLA
	-----	-----
MECANISMOS	Incremento pH	Incremento pH
PRECIPITACION		Mezcla fluidos
		Ebullición
RATIO		
FLUIDO/ROCA	91%	225%
EXTENSION	<2 Km.	<8 Km.
VELOCIDADES MEDIAS		
- FLUIDO	0.1 m/año	2-3 m/año
- SKARN	6×10^{-6} m/año	0.001 m/año
DURACION	<5-10 M. a.	<2 M. a.
Circuito hidrotermal		Conectado con circuitos
Independiente?		hidrotermales regionales?

CUADRO XLV.- Rasgos discriminatorios entre los sistemas hidrotermales ligados al granito de Navalcubilla y plutón de Rascafría - El Paular.

EINAUDI et al. (1981) para la clasificación tipológica de skarns (CUADRO XLVI). Sin embargo, una relación biunívoca tan precisa como la definida por MEINERT (1983) entre el ambiente geodinámico y tipo de skarn no existe, ya que en el Sistema Central Español aparecen skarns de muy diversa tipología en un ambiente geodinámico muy restringido.

Así, según el modelo general de MEINERT (1983), en el Sistema Central Español existirían exclusivamente skarns ligados a ambiente colisional, como son los de Sn y Sn-(W); sin embargo, y tal como se ha desarrollado previamente, existen, junto con estos skarns de Sn y Sn-(W), otros con W, Fe y polimetálicos (Zn-Cu-Sn-W) los cuales, según el esquema de MEINERT (op.ct.), se formarían en otro tipo de dominio geotectónico. Asimismo, la composición química de los granitoides del Sistema Central (FIG.127) corresponde a la de los granitos ligados a skarns de W, Sn y Mo, pero se aleja sensiblemente de los valores medios definidos por MEINERT (op.ct.) para los granitos ligados a skarns de Cu, Zn y Fe.

El estudio comparativo de los skarns del Sistema Central Español muestra que los controles del estilo de mineralización son:

- Geoquímica de la roca ígnea.

- * El contenido en Sn de los skarns viene definido exclusivamente por el grado de acidez de los granitos asociados. Todos los skarns ligados a leucogranitos muy evolucionados ($>73\%SiO_2$) tienen una impronta estannífera característica (presencia de casiterita, estannina, Sn en granate, magnetita, esfena, epidota,...).
- * El contenido en W aparece en un espectro más amplio de composiciones que el Sn, pero en el caso del Sistema Central Español también aparece ligado a los términos más ácidos. En otros lugares del Macizo Hespérico, sin embargo, el W se encuentra en skarns asociados a rocas graníticas de composición intermedia a ácida (CASQUET y TORNOS, 1989).
- * El Zn, Pb y Cu pueden aparecer asociados a cualquier tipo de

roca ígnea, ya que son extraídos de las biotitas y feldespatos durante la alteración deutérica.

- * El Fe se encuentra preferentemente ligado a rocas intermedias a básicas.

- Profundidad de formación.

- * Controla el volumen de la retrogradación hidrotermal. En skarns profundos existe poco aposkarn, al contrario que en skarns someros, donde éste puede llegar a sustituir totalmente al de alta temperatura.
- * Determina la incorporación a la fase fluida de metales existentes en la red de los minerales primarios, bien del skarn (granate, epidota..), bien del encajante (feldespatos, micas..).
- * Tiene un control fundamental sobre el transporte y precipitación del W, en una línea similar a la señalada por NEWBERRY y EINAUDI (1981). En los skarns someros el W está restringido a la etapa de baja temperatura y está desconectado geoquímicamente del resto de los metales (Sn, Cu, Zn y Pb); en los mesozonales es más abundante y aparece en las etapas de alta y baja temperatura junto con el resto de los metales.
- * El transporte y precipitación del Zn, Pb y Cu también está fuertemente influenciado por la presión, ya que estos están solo enriquecidos en los skarns someros. Estos datos son acordes con los de NEWBERRY y EINAUDI (1981) que establecen, dentro de un ambiente geotectónico de subducción, un ambiente de formación epizonal para los skarns de Zn-Pb y subvolcánico para los de Cu.
- * Define el contenido en sulfuros, que aparecen predominantemente en los skarns epizonales, debido a la mayor fS_2 de los sistemas someros.
- * Determina la permeabilidad, y por lo tanto la disponibilidad y velocidad de fluidos que limitan el volumen del skarn. En nuestro caso, los skarns epizonales se producen a diez veces más velocidad que los mesozonales, aunque a partir de, aproximadamente, los 10^5 años de funcionamiento los flujos

	Mg-(Sn-W) -----	Ca-(W) -----	Ca-(Fe-Sn) -----	Ca-polimet. -----
PLUTONISMO	Facies apical leucogranitos en granitos	Facies apical leucogranitos en adamellititas Aplitas	Granitos gr.gr. ??	Plutones leucogranitos y granitos porfídicos
PROTOLITO	Mármoles dolomíticos	RSC Mármoles cc.	RSC Paleoskarns Gabroides Mármoles cc.	Mármoles dolomíticos y calcíticos RSC
MORFOLOGIA	Lentejonar	Estratolde	Irregular	Lentejonar
DISTANCIA	Proximal	Distal	??	Distal
GEOQUIMICA	Sn-W-F-B Mg-Ca-Si	W-F Ca-Si-Al	Fe-Sn Ca-Fe-Al-Si	Cu-Zn-Sn-W (Pb-Bi-Ag) Ca-Fe-Al-Si
MINERALOGIA PROGRADA	1) Fluob, Cc, Di Fo, Cond 2) Id	1) Di, Id, Gross	1) Gr, Px 2) Id	1) Hd, Ad 2) Id, Ep, Gr, Di
MINERALOGIA RETROGRADA	3) Flog, Cc, Czo 4) Serp, Cl, Cc, Fluo .	2) Tr, Fluo, Ser, Q	3) Parg, Has, Gru 4) Cl, Ep, Q	3) Act, Ilv, Q, Ep 4) Cl, Q, Ep, Ser
CONTENIDOS METALES	0.6-0.12%Sn 0.11-0.3%WO ₃	0.3%WO ₃	20-30%Fe 0.3%Sn	0.92%Cu 1.89%Zn 0.29%Sn 0.13%WO ₃
ALTERACIONES ASOCIADAS	endoskarn periskarn	periskarn	periskarn	periskarn greisen
PRESION (kb) ≈	mesozonal (2) Pl=Ph	mesozonal (2) Pl=Ph	epizonal (1) Pl=Ph	epizonal (Pl≈0.5-1) (Ph≈L-V-1)
TEMPERATURA (°C)	1) 680-520 2) 450-300 3) 300-250	500-200?	700-400?	1) 500-400 2) 450-310 3) 375-310 4) 320-250
%NaCl eq.	4-6%		15-20%	0-11.5%
XCO ₂	1)<0.1 2)≈0.06 3)≈0.01	<0.05?	<0.05	1)≈0.05 2)≈0.01 3)≈0.01 4)≈0.01

	Hg-(Sn-W) -----	Ca-(W) -----	Ca-(Fe-Sn) -----	Ca-polimet. -----
FUGACIDADES MEDIAS				
logfO ₂	2)-32 a -30	Baja	Media	1) -25 2) -27.4 3) -27.7 4) -32
logfS ₂	2)-11 a -8	Baja	Media	1) -12.5 3) -8 4) -10
logfHF	1)<-0.3 2)-3 a -2	Muy alta	Baja?	2)-3 a -2
fCl	Baja	Baja	Muy alta	Baja
fB	Alta a baja	Baja	Baja	Baja
EJEMPLOS	Carro del del Diablo	Cotos Artiñuelo Pájaros	El Caloco Valdemartín La Paradilla	Almadenes Hondalizas Revenge La Cabeza

CUADRO XLVI.- Clasificación tipológica y rasgos más sobresalientes de los skarns en el Sistema Central Español. Los contenidos en metales representan los valores en las rocas analizadas, excepto en Almadenes, que representan las leyes medias del yacimiento.

son muy similares en ambos casos.

- * Establece la duración de los sistemas hidrotermales, que en ambientes someros raramente sobrepasan los 2 M.a., mientras que los profundos pueden llegar a los 10 M.a. Sin embargo, y debido a las altas velocidades de formación de los skarns someros, estos pueden llegar a tener mucho más desarrollo que los mesozonales.

- Distancia a la roca ígnea.

En el Sistema Central Español, la distancia al granito hace variar la composición del skarn dependiendo de la profundidad:

- * En los sistemas hidrotermales epizonales existe un enriquecimiento progresivo en Zn y Mn en los fluidos en equilibrio con granitos (YUN y EINAUDI, 1982, EUGSTER, 1985) a medida que la distancia con éste aumenta, de tal manera que los skarns distales son progresivamente más ricos en Zn y Mn.
- * Independientemente de la profundidad, el W muestra una mayor capacidad de transporte que el Sn, que se traduce en la presencia de W y Sn en los skarns proximales y W en los distales. Este hecho ha sido constatado por MANGAS (1987) en mineralizaciones filonianas. Sin embargo, este fenómeno puede quedar enmascarado por la distinta solubilidad del W y Sn a bajas y altas presiones.

- Litología del protolito.

- * No existen criterios concluyentes para definir si un protolito cálcico o magnésico puede definir la naturaleza de la mineralización; sin embargo, un protolito alcalino es fundamental a la hora de tamponar el pH de las disoluciones y provocar la precipitación de la mayor parte de los metales presentes en las mismas.
- * Los protolitos ricos en Fe, como las rocas básicas o niveles estratoides de Fe, pueden modificar sensiblemente la composición de las disoluciones y formar skarns férricos en cualquier ambiente geodinámico y profundidad. Existen múltiples mineralizaciones donde este hecho ha sido

constatado (e.g., MEINERT, 1984, Van der MARCKE y VERKAEREN, 1985)

- * En el Sistema Central Español, las rocas de silicatos cálcicos son un protolito preferente para los skarns con scheelita, aun en condiciones proximales. Sin embargo, en otros lugares del Macizo Hespérico aparecen asociaciones de W-Sn en estas mismas rocas.
- * La presencia de condiciones reductoras en los mármoles del protolito define la evolución del skarn hacia condiciones progresivamente menos oxidantes, como es el caso del skarn de alta temperatura de Almadenes. Este fenómeno ha sido también constatado en Salau (Pirineos), donde la presencia de grafito en los mármoles define la paragénesis del skarn (SOLER, 1977).

- Características fisicoquímicas de la fase fluída.

- * La composición de la fase fluída está limitada por sucesivos tampones que la controlan a lo largo de su evolución y condicionan el transporte y precipitación de los metales. Esta está definida inicialmente por la roca ígnea, para posteriormente depender de las rocas existentes en el circuito hidrotermal y finalmente del protolito del skarn y skarn; su composición puede ser también modificada por fenómenos de mezcla o desmezcla de fluidos, efectos que son tanto más importantes cuanto más somero sea el sistema hidrotermal.
- * Pequeñas variaciones en la salinidad, pH, X_{CO_2} , fO_2 y fS_2 definen de una manera muy precisa la mineralogía que aparece en el skarn.

Finalmente, cabe señalar que el volumen de skarn queda limitado exclusivamente por dos factores: las propiedades hidráulicas del sistema hidrotermal y disponibilidad de protolito.

V.3.- RELACION CON LAS DEMAS MINERALIZACIONES.

Los datos aportados mediante el estudio de los skarns y alteraciones hidrotermales asociadas y su comparación con otras mineralizaciones hidrotermales tardihercínicas del Sistema Central Español permiten establecer un modelo genético global basado en la progradación de los sistemas hidrotermales vertical y, en menor grado, lateralmente. Las variables que definen las características del sistema hidrotermal en cada punto son la distancia al foco, el tiempo transcurrido desde la instauración del sistema y la profundidad de emplazamiento del granito. Así, podemos definir los siguientes tipos de mineralización (FIG.132 y 133):

- * Mineralizaciones tempranas, formadas a presiones similares a las de emplazamiento y temperaturas algo inferiores (600-350°C). Son fundamentalmente:
 - Mineralizaciones proximales, con dominio de fluidos magmáticos (H₂O-CO₂-(NaCl)): Filones de W-Sn, skarns de Sn(-W) y quizás algunos greisenes.
 - Mineralizaciones distales, solo citadas en ambiente epizonal, que son skarns de Zn formados probablemente por mezcla de fluidos magmáticos y meteóricos.
- * Mineralizaciones tardías, formadas por la instauración de circuitos hidrotermales convectivos regionales de fluidos meteóricos (H₂O-NaCl) que se mezclan progresivamente con los magmáticos tempranos, lavan los metales de la roca ígnea y quizás de las encajantes a temperaturas y presiones inferiores a las de la etapa anterior (400-200°C y Pr<0.5 kb., respectivamente). Están caracterizadas por la presencia de Cu-Zn-As-Pb-Sn -W (Sch). Pertenecen a esta etapa las:
 - Mineralizaciones proximales, en relación directa con los granitos:
 - * Greisenes de Cu-Sn (Zn)
 - Mineralizaciones intermedias, que guardan una cierta zonalidad periplutónica alrededor de los granitos.
 - * Filones de As (Cu-Zn-Sn-W-Bi-Ag).
 - Mineralizaciones distales, controladas por fracturas regionales y grandes circuitos convectivos de la etapa de semigrabens Pérmica.

* Filones con Cu (Pb-Zn-As-W-Sn-Bi)

* Filones de Pb-Zn (Cu-Bi-Sb-As-Co-Ag)

pudiendo aparecer los skarns de baja temperatura con paragénesis con Zn-Cu-Sn-W y las clorititas con paragénesis Zn-Cu-Sn-W desarrolladas sobre skarns, bandas de episienitas y zonas de cizalla, en cualquiera de las tres zonas.

- * Mineralizaciones póstumias, formadas por fluidos meteóricos a temperaturas inferiores a los 250° y presiones cercanas a las críticas (epitermales s.l.), en donde se producen frecuentemente fenómenos de mezcla con fluidos subsuperficiales. Las paragénesis ligadas a esta etapa son las de Ba-F (Pb-Zn) y Ag-Au (Sb-As-Zn-Bi-Cu), de edad claramente Pérmica.

Este modelo previo queda complicado por:

- La presencia de, al menos, dos etapas de granitos mineralizados, los leucogranitos del grupo G₄ y la hasta ahora no citada, de los granitos epizonales ligados al emplazamiento de los pórfidos, cada uno de ellos con sus sistemas hidrotermales propios.
- La superposición de paragénesis en un mismo espacio por reactivación de las fracturas y la erosión, que provocan la aparición de mineralizaciones progresivamente más tardías y someras en el mismo espacio.
- Ausencia de zonalidades completas debido a la escasez de los mármoles y rocas trampa y a la discontinuidad de mineralización en una misma fractura.
- La disminución progresiva del tamaño del sistema hidrotermal con la profundidad de emplazamiento del granito. En los cuerpos mesozonales sólo se pueden instaurar circuitos convectivos en relación con fracturas de índole regional.

V.- CONCLUSIONES GENERALES.

Las conclusiones más importantes del estudio de los skarns mineralizados del Sistema Central Español y sistemas hidrotermales asociados son:

La variabilidad tipológica de los skarns del Sistema Central Español queda definida por los siguientes condicionantes:

- La composición de la roca ígnea, definida a su vez por el encuadre geotectónico y el grado de evolución. Este factor es poco importante a escala del Sistema Central, pero es dominante a escala de dominio geotectónico, como es el caso del Macizo Hespérico (CASQUET y TORNOS, 1989).
- La profundidad de formación del skarn; en el caso del Sistema Central se pueden definir skarns mesozonales de Sn-(W) y W y skarns epizonales de Zn-Cu-Sn-W.
- La distancia al granito, con formación de skarns proximales y distales. En ambiente mesozonal los skarns proximales son de Sn-(W) y los distales de W. En ambiente epizonal los skarns distales son de Zn-Cu-Sn-W; aunque en este ambiente no han sido citados skarns proximales ni en el Sistema Central ni en el Macizo Hespérico, cabe suponer que estos serían de Sn-W en el caso de granitos muy ácidos o W en el caso de granitoides menos diferenciados.
- Composición del protolito, con formación de skarns de Fe sobre o cerca de protolitos ricos en Fe y skarns ricos en W sobre rocas de silicatos cálcicos.

Por lo tanto, tal como se ha observado en el Sistema Central Español y en el conjunto de la Península Ibérica (CASQUET y TORNOS, 1989), la relación biunívoca tipo de skarn - ambiente geotectónico no parece ser tan precisa como la propuesta por MEINERT (op.ct.).

El skarn de Almadenes es fruto de la superposición de tres metalotectos que condicionan el estilo y volumen de

mineralización, que son: la asociación con leucogranitos epizonales, la relación con zonas de cizalla y la presencia de mármoles. Los skarns polimetálicos del tipo de Almadenes, característicos del Sistema Central Español, no tiene lugar en la clasificación de skarns por tipos de mineralización (e.g., EINAUDI et al., 1981). Sus características los hacen equivalentes a los tipos distales (Zn-Pb), pero en relación con un magmatismo ácido y peraluminico.

La relación espacio-temporal de los skarns con el resto de las mineralizaciones hidrotermales demuestra que éstos no son sino manifestaciones de un mismo sistema convectivo cuya evolución depende de la profundidad y distancia a la roca ígnea. En este aspecto hay que resaltar la importancia que tienen las zonas de cizalla y fracturas de índole regional en el establecimiento de circuitos convectivos tardíos.

Los fluidos que circulan por el sistema hidrotermal son fundamentalmente de tipo meteórico, esto es, hiposalinos y pobres en CO₂. Sus características fisicoquímicas están controladas por tampones externos definidos por la composición del encajante, la presión y la temperatura. Así, la diferencia fundamental de los skarns (y demás reemplazamientos metasomáticos, como episienitas y greisenes) con las mineralizaciones filonianas es que las primeras controlan de una manera muy efectiva el pH de los fluidos favoreciendo la precipitación de la mayor parte de los metales transportados por el fluido, mientras que en el segundo caso solo precipitan por efecto de agentes muy locales (ebullición, mezcla...).

En el caso estudiado, la conclusión más importante es que sistemas hidrotermales someros y relativamente banales, desarrollados o no en relación con granitos no especialmente enriquecidos en metales y por los que circulan disoluciones acuosas meteóricas, tienen una gran capacidad de formación de mineralizaciones, aún a distancias alejadas del foco térmico. El volumen y la ley de estas mineralizaciones están condicionados

por la disponibilidad de fluido, existencia de canales de circulación hidrotermal y presencia de rocas almacén capaces de hacer precipitar los metales en disolución. El carácter geoquímico del granito es muchas veces secundario y solo define el tipo de mineralización. En las mismas condiciones, pero en ambientes geológicos más profundos, la génesis de mineralizaciones de interés económico queda limitada por la capacidad de formación del sistema hidrotermal.

BIBLIOGRAFIA

- ABRECHT, J. (1985): "Manganesíferous pyroxenes and pyroxenoids from three Pb-Zn-Cu skarn deposits" Contr. Miner. Petrol., 89, 379-393
- AHMAD, M., SOLOMON, M., WALSH, J.L. (1987): "Mineralogical and geochemical studies of the Emperor Gold telluride deposit, Fiji." Econ. Geol., 82-2, pp. 435-470
- ALEKSANDROV, S.M. (1985): "Geochemistry and mineralogy of tin and boron in skarn deposits" HHP granites, 425-435
- ALONSO, A. (1981): "El Cretácico de la provincia de Segovia (Borde N del Sistema Central)". Sem. Estratigrafía, ser. Monografías, 7, Madrid, 273 pp.
- APARICIO, A., BARRERA, J., CARABALLO, J.M., PEINADO, M., TINAO, J.M. (1975): "Los materiales graníticos hercínicos del Sistema Central Español" Mem. IGME, 88, 145 pp.
- APARICIO, A., BELLIDO, F. (1978): "Cambios texturales, mineralógicos y geoquímicos en rocas graníticas milonitizadas" Bol. Geol. Min., 89-6, 607-612
- APARICIO, A., BELLIDO, F., BRANDLE, J.L., GARCIA, L., SANTOS, V. (1983): "Caracterización de los granitoides hercínicos del sector centro-oriental del Sistema Central Español" Est. Geol., 39, 271-306
- APARICIO, A., BORCHEVESKY, Y.A., BORISOVA, L., NOVITSKY, I., GARCIA CACHO, L. (1986): "Relaciones isotópicas de ^{18}O en el ambiente plutónico metamórfico del Sistema Central Español". Bol. Geol. Min., 97-5, pp. 672-681.
- APARICIO, A., CASQUET, C., BARRERA, J. (1973): "Petrogénesis del stock granítico tardicinemático de Rascafría El Paular" Est. Geol., 29, 479-487
- ARNAIZ, J., ARRIBAS, A., GARCIA, L. (1985): "Caracteres geológicos, prospección y evaluación de las episienitas uraníferas de Sobradillo (Salamanca)" VII Congr. Int. Min. Met., 311-326
- ARRIBAS, A. (1978): "Mineral paragenesis in the Variscan metallogeny of Spain" Studia Geol., 14, 223-260
- ARRIBAS, A., ARRIBAS ROSADO, A., GUMIEL, P., MARTIN IZARD, A., REGUILON, R. (1988): "Caracteres metalogénicos de los yacimientos minerales asociados a los granitoides del Macizo Hespérico". En Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico, ed. Rueda, Madrid, pp. 233-263
- ATKINSON, W.W., EINAUDI, M.T. (1978): "Skarn formation and mineralization in the Contact aureole at Carr Fork, Bingham, Utah" Econ. Geol., 73-7, 1326-1365
- AUTRAN, A., SOLER, P., GUY, B. (1980): "Le genese des skarns a tungstene des Pyrenees" Mem. BRGM, 99, 192-319
- AKIKURI, M. (1984): "Origin of optical variations in grossular-andradite garnet" Amer. Min., 69, 328-338
- BAKER, E.H., BURGESS, J.E., BURKIN, A.R., MONHEMIUS, R. (1985): "Leaching of the Carnmenellis granite in brines at 300C y 350C" HHP granites meeting, 1-8
- BARBIER, S. (1986): "Les skarns a W-Zn-Cu du dome de Revenga (Segovia-Espagne)" Memoria, Univ. Pierre-Marie Curie, Paris, 22 pp.
- BARNES, H.L. (1979): "Solubilities of ore minerals" En

- "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", Barnes ed., Wiley, pp.404-460.
- BARNES, H.L., KULLERUD, G. (1961): "Equilibria in sulfur containing aqueous solutions, in the system Fe-S-O and their correlation during ore deposition". *Econ.Geol.*, 56, pp.648-688.
 - BARTHOLOME, P., DIMANCHE, F. (1967): "On the parageneses of ilvaite in Italian skarns" *Ann.Soc.Geol.Belg.*, 90-5, 533-563
 - BARTON, M., BERGER, M.J. (1984): "Secondary ilvaite in a dolerite dyke from Rogaland, SW Norway" *Miner. Mag.*, 48, 449-456
 - BARTON, P.B., BETHKE, P.M. (1987): "Chalcopyrite disease in sphalerite Pathology and epidemiology *Amer.Min.*, 72, pp.451-467
 - BARTON, P.B., BETHKE, P.M., ROEDDER, E. (1977): "Environment of ore deposition in the Creede Mining District, San Juan Mountains, Colorado: Part III. Progress toward interpretation of the chemistry of the ore forming fluids for OH Vein" *Econ.Geol.*, 72-1, pp.1-24
 - BARTON, P.B., SKINNER, B.J. (1979): "Sulfide Mineral stabilities" In: Barnes (ed) *Geochemistry of Hydrothermal ore deposits*, 2 ed. Wiley Ed., New York, pp.278-403
 - BAUMER, A., CARUBA, R., GUY, B. (1985a): "Experimental study of hydrothermal transformations scheelite-ferberite: preliminary results" *Bull. Mineral.*, 1985, 15-20
 - BAUMER, A., CARUBA, R., GUY, B. (1985b): "Apatite and tungsten minerals (scheelite and ferberite). A preliminary study of their association by hydrothermal synthesis" *N.Jb.Mineral.*, Jg.1985, H-4, 171-178
 - BEA, F. (1985): "Los granitoides hercínicos de la mitad occidental del batolito de Avila (Sector de Gredos). Aproximación mediante el concepto de superficies" *Rev.R.Acad.Ciencias Fis.Exac.Nat.*, 79, 549-572
 - BEACH, A. (1980): "Retrogressive metamorphic processes in shear zones with special reference to the Lewisian Complex" *Jour.Struc.Geol.*, 2-1/2, 257-263
 - BEANE, R.E., TITLEY, S.R. (1981): "Porphyry Copper deposits, part II.- Hydrothermal alteration and mineralization" *Econ.Geol.*, 75 ann.vol., pp.235-269
 - BELL, T.H., ETHERIDGE, M.A. (1973): "Microstructure of mylonites and their descriptive terminology" *Lithos*, 6, 337-348
 - BELLIDO, F. (1979): "Estudio petrológico y geoquímico del plutón granítico de La Cabrera (Madrid)". Tesis, U.C.M.,
 - BELLIDO, F., CAPOTE, C., CASQUET, C., FUSTER, J.M., NAVIDAD, M., PEINADO, M., VILLASECA, C. (1981): "Caracteres generales fdel cinturón hercínico en el Sector Oriental del Sistema Central Español" *Cuad. Geol. Iber.*, 7, 15-52
 - BERTHE, D., CHOUKROUNE, P., JEGOUSO, P. (1979): "Orthogneiss, mylonite and non coaxial deformation of granites: the example of South Armorican shear zone" *Jour.Struc.Geol.*, 1-1, 31-42
 - BESSON, M. (1973): "La formation ferrifere de Pierrefitte" *Bull. Mineral.*, 2-II, 2, 89-114
 - BIRD, D.F., HELGESON, H.C. (1980): "Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geological systems. I.- Thermodynamic analysis of phase relations in the system $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ " *Amer. Jour. Sci.*, 280, 907-941

- BIRD, D.K., HELGESON, H.C. (1981) "Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-felspar systems. Equilibrium constraints in metamorphic/geothermal processes." *Amer. Jour. Sci.*, 281, 575-614
- BIRD, D.K., NORTON, D.L. (1981): "Theoretical prediction of phase relations among aqueous solutions and minerals: Salton Sea geothermal system" *Geo. Cosmo. Acta*, 45, 1479-1493
- BIRD, D.K., SCHIFFMAN, P., ELDERS, W., WILLIAMS, A.E., MCDOWELL, D. (1984): "Calc silicate mineralization in active geothermal systems" *Econ. Geol.*, 79-4, 671-695
- BOISSAVY-VINAU, M., ROGER, G. (1980): "The TiO_2/Ta ratio as indicator of the degree of differentiation of tin granites" *Miner. Deposita*, 15, 231-236
- BOURCIER, W.L., BARNES, H.L. (1987): "Ore solution chemistry - VII. Stabilities of chloride and bisulfide complexes of Zinc to 350°C." *Econ. Geol.*, 82-7, pp.1839-1863
- BOWERS, T.S., HELGESON, H.C. (1983a): "Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H_2O-CO_2-NaCl at high P and T" *Geo. Cosmo. Acta*, 47-7, 1247-1275
- BOWERS, T.S., HELGESON, H.C. (1983b): "Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems: Metamorphic equilibria at high pressures and temperatures" *Amer. Min.*, 68, 1059-1075
- BOWERS, T.S., FLOWERS, P., HELGESON, H.C. (1984): "Activity diagrams" Springer Verlag, Berlin.
- BOWERS, T.S., HELGESON, H.C. (1985): "FORTRAN programs for generation fluid inclusions isochores and fugacity coefficients for the system H_2O-CO_2-NaCl at high pressures and temperatures" *Comp. & Geos.*, 11-2, 203-213
- BOWMAN, J.R., COVERT, J.J., CLARK, A.H., MATHIESON, G.A. (1985): "The Can Tung E zone scheelite skarn orebody, Tungsten, NW territories: O, H, C isotopic studies". *Econ. Geol.*, 80, 1872-1895
- BOWMAN, J.R., ESSENE, E. (1982): "P-T-X(CO_2) conditions of contact metamorphism in the Black Butte aureole, Elkhorn, Montana" *Amer. Jour. Sci.*, 282, 311-340
- BOWMAN, J.R., ESSENE, E.J. (1984): "Contact skarn formation at Elkhorn, Montana: I P-T component activity conditions of early skarn formation" *Amer. Jour. Sci.*, 284, 597-610
- BOWMAN, J.R., PARRY, W.T., KROPP, W.P., KRUEER, S.A. (1987): "Chemical and isotopic evolution of hydrothermal solutions at Bingham, Utah" *Econ. Geol.*, 82-2, pp.395-428
- BRANDEBOURGUER, E. (1984): "Les granitoides hercyniens tardifs de la Sierra de Guadarrama (Système Central, Espagne). Petrographie et géochimie". These, Inst.Nat.Pol., Lorraine, 209 pp.
- BRANDEBOURGUER, E., CASQUET, C., DEBON, F., FUSTER, J.M., IBARROLA, E., ISNARD, P., LEFORT, P., NAVIDAD, M., PEINADO, M., STUSSI, J., VILLASECA, C. (1983): "Nota previa sobre la petrología y geoquímica de los granitoides de la Sierra de Guadarrama, España" *Studia Geol.*, 18, 251-264
- BROWN, G.C., FYFE, W.S. (1970): "The production of granite melts during ultrametamorphism". *Contr. Mineral. Petrol.*, 28,

- pp.310-318.
- BROWN, P.H., BOWMANN, J.R., KELLY, W.C. (1985): "Petrologic and stable isotope constraints on the source and evolution of skarn forming fluids at Pine Creek, California" *Econ. Geol.*, 80-1, 72-95
 - BROWN, P.E., ESSENE, E.J. (1985): "Activity variations attending W skarn formation, Pine Creek, California" *Econ. Geol.*, 89, 358-369
 - BROWN, G.C., IXER, R.A., PLANT, J.A., WEBB, P.C. (1987): "Geochemistry of granites beneath the North Pennines and their role in orefield mineralization". *Trans. Inst. Min. Met.*, B-96, pp.65-76.
 - BRYNDZIA, L.T., SCOTT, S.D. (1987): "The composition of chlorite as a function of sulphur and oxygen fugacity: An experimental study" *Amer. Jour. Sci.*, 287, 50-70
 - BRYNDZIA, L.T., SCOTT, S.D., SPRY, P.G. (1988): "Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer: Experimental calibration and application to the metamorphosed sulfide ores of Broken Hill, Australia". *Econ. Geol.*, 83-6, pp.1193-1204.
 - BUHLMANN, E. (1971): "Untersuchungen im system $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ und geologische schussfolger ungen" *N.Jb. Min. Mh.*, 3, 137-141
 - BURCHER-NURMIREN, K. (1987): "A recalibration of the chlorite biotite muscovite geobarometer" *Contr. Miner. Petrol.*, 96, 519-522
 - BURNELL, J.R. (1984): "An experimental investigation of the chlorite terminal equilibrium in pelitic rocks" *Amer. Min. (in press.)*
 - BURNHAM, C.W. (1979): "Magmas and hydrothermal fluids" in Barnes, H.L. ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, New York, Wiley, pp.71-136
 - BURNHAM, C.W. (1985): "Energy release in subvolcanic environments: Implications for breccia formation" *Econ. Geol.*, 80, 1515-1522
 - BURRUSS, R.C. (1981): "Analysis of fluid inclusions: Phase equilibria at constant volume". *Amer. Jour. Sci.*, 281, pp.1104-1126.
 - BURT, D.M. (1972a): "The facies of some Ca-Fe-Si skarns in Japan" *An. Rep. Geop. Lab. Carn. Inst.*, 1615, pp.
 - BURT, D.M. (1972b): "The influence of fluorine in the facies of Ca-Fe-Si skarns" *Ann. Rep. Dir. Geoph. Lab. Carn. Inst.*, 1615, 443-450
 - BURT, D.M. (1972c): "Silicate sulfide equilibria in Ca-Fe-Si skarn deposits" *Pap. Geoph. Lab. Carn. Inst.*, 1615, 450-457
 - BURT, D.M. (1977): "Mineralogy and petrology of skarn deposits" *Rend. Soc. It. Min. Petrol.*, 33-2, 859-873
 - BURTON, J.C., TAYLOR, L.A., CHOU, I. (1982): "The $\text{fO}_2\text{-T}$ and $\text{fS}_2\text{-T}$ stability relations of hedembergite and of hedembergite - johansenite solid solutions" *Econ. Geol.*, 77-4, pp.764-783.
 - CAMPBELL, A., RYE, D., PETERSEN, U. (1984): "A hydrogen and isotope study of the San Cristobal Mine, Peru: Implications of the role of water to rock ratio for the genesis of wolframite deposits" *Econ. Geol.*, 79, pp.1818-1832
 - CAMPOS, A. (1975): *Tesis de Licenciatura*, Univ. Compl. Madrid,
 - CANEPA, C. 1968): "Contribución a la metalogenia de la Sierra del Guadarrama (Hojas 458 y 459), Madrid" *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, 114 pp.
 - CAPOTE, R. (1985): "Historia deformativa en el Sistema Central. Tectónica prehercínica y hercínica" *Rev. R. Acad. Ciencias*

Fis.Exac. Nat., 79, 511-522

- CAPOTE, R., CASQUET, C., FERNANDEZ CASALS, M.J. (1981): "La tectónica hercínica de cabalgamientos en el Sistema Central Español" Cuad. Geol. Iber., 7, 455-469
- CAPOTE, R., FERNANDEZ CASALS, M.J. (1975): "Las series anteordovícicas del Sistema Central" Bol. Geol. Min., 86-6, 581-596
- CAPOTE, R., GONZALEZ CASADO, J.M., VICENTE, G. (1986): "El tránsito desde las últimas deformaciones hercínicas a las primeras tardihercínicas en el Sistema Central" Cuad. Lab. Xeol. Laxe (in press.).
- CASAS, J.M. (1982): "Pseudo two girdles c-axis fabric patterns in a quartz-feldspar mylonite (Costabona granodiorite, Canogó Massif)". Acta Geol. Hisp., 17-3, pp.151-157.
- CASILLAS, R., PEINADO, M. (1988) "Secuencias graníticas en el área de San Martín de Valdeiglesias (Sistema Central Español" En Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico, ed. Rueda, Madrid, pp.281-292
- CASQUET, C. (1980): "Fenómenos de endomorfismo, metamorfismo y metasomatismo en los mármoles de la Rivera de Cala (Sierra Morena)" Tesis Doctoral, UCM, 295 pp.
- CASQUET, C., FERNANDEZ CASALS, M.J. (1981): "Las anfibolitas de la región de Buitrago de Lozoya" Cuad. Geol. Iber., 7, 121-134
- CASQUET, C., FUSTER, J.M., GONZALEZ CASADO, J.M., PEINADO, M., VILLASECA, C. (1988): " Extensional tectonics and granite emplacement in the Spanish Central System. A discussion". E.G.T., (in press).
- CASQUET, C., NAVIDAD, M. (1985): "El metamorfismo en el Sistema Central Español. Comparación entre el sector central y el oriental en base al zonado del granate". Rev. R. Acad. Ciencias Fis. Ex. Nat., 79, pp.523-548.
- CASQUET, C., TORNOS, F. (1981): "Metamorfismo regional e implicaciones geotermométricas en el Alto Valle del Lozoya (Sistema Central Español)". Cuad. Geol. Iber., 7, 135-150
- CASQUET, C., TORNOS, F. (1984): "El skarn de W-Sn del Carro del Diablo (Sistema Central Español)". Bol. Geol. Min., 95-1, 58-79
- CASQUET, C., TORNOS, F. (1989): "Influence of depth and igneous geochemistry on ore development in skarns: The Hercynian Belt of the Iberian Peninsula" en "Skarns, their petrology and metallogeny", Augusthitis ed., Athenas (in press).
- CASQUET, C., VELASCO, F. (1978): "Contribución a la geología de los skarns cálcicos en torno a Santa Olalla de Cala (Huelva-Badajoz)" Est. Geol., 34, 399-405
- CASTRO, A. (1987): "On granite emplacement and related structures. A review" Geol. Rundschau, 76/1, 101-124
- CATHELINÉAU, M. (1983a): "Les minéraux phylliteux dans les gisements hydrothermaux d'uranium: II.- Distribution et evolution cristallogénique des illites, interstratifiées, smectites et chlorites" Bull. Miner., 106, 553-569
- CATHELINÉAU, M. (1983b): "Potassic alteration in french hydrothermal U deposits" Miner. Deposita, 18, 89-97
- CATHELINÉAU, M. (1985): "Epysienitisation ou dequartzification hydrothermale: une typologie basée sur les successions minérales et sur le comportement différentiel du Si, Na et K" C.R. Acad. Sci. Paris, 300, s. II-14, pp.677-686

- CATHELINEAU, M. (1986): "The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: Quartz dissolution and related subsolidus exchanges" Jour. Petrol., 27-4, 945-965
- CATHELINEAU, M., NIEVA, D. (1985): "A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system" Contr. Miner. Petrol., 91, 235-244
- CATHLES, L.M. (1981): "Fluid flow and genesis of hydrothermal ore deposits" Econ. Geol., 75 ann.vol., pp.424-457
- CAVARETTA, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M. (1982): "Formation of authigenic minerals and their use as indicators of the physicochemical parameters of the fluid in the Lardarello-Travale geothermal system field" Econ. Geol., 77-5, 1071-1084
- CHAPPELL, B.W., WHITE, A.J.R. (1974): "Two contrasting granite types" Pacific Geology, 8, pp.173-174
- CHATTERJEE, A., FLUX, B. (1986): "Thermodynamic mixing properties of muscovite - paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures and their geological applications". Jour. Petrol., 27-3, pp.677-694.
- CHEILLETZ, A., GIULLIANI, A. (1982): "Role de la deformation du granite dans la genese des epy sienites feldspathiques des massifs de Lovios-Geres (Galicia) et des Zaer (Maroc Central)" Mineral. Deposita, 17, 387-400
- CHEILLETZ, A. (1984): "Caracteristiques geoquimiques et thermobarometriques des fluides associes a la scheelite et au quartz des mineralisations de tungstene du Jbel Aouam (Maroc Central)" Bull. Mineral., 107, 255-272
- CHERNOVSKY, J.V. (1975): "The stability of chlinochlore + quartz at low pressure" Amer. Min., 63, 73-82
- CHRISTIE, O. (1962): "Observation on natural feldspars: randomly disordered structures and a preliminary suggestion to a plagioclase thermometer". Norsk. Geol. Tidss., 47-2, pp.383-388.
- COBBING, E.J., PITFIELD, P.I., DARBYSHIRE, D.P.F. (1986): "Mineral potential and resource evaluation of the granites of the Iberian Peninsula" Inédito
- COLLADO, R., CASQUET, C., PELLICER, M.J., TORNOS, F. (1987): "Geoquímica de tierras raras en el skarn magnésico de Sn-W-(F) del Carro del Diablo (Sierra de Guadarrama)". Resúmenes I Congr. Geol. Aveiro.
- COOKE, B.J., GODWIN, C.I. (1984): "Geology, mineral equilibria and isotopic studies of the McDame W skarn prospect, NC British Columbia" Econ. Geol., 79, 826-847
- CORRETGE, L.G. (1978): "Programa FORTRAN para la obtención de parámetros geoquímicos a partir de análisis químicos de rocas" Studia Geol., 14, pp.79-87
- CORRETGE, L.G. (1983): "Las rocas graníticas y granitoides del Macizo Ibérico" en "Geología de España", Lib. Hom. J.M. Ríos, IGME, pp.569-592
- CORRETGE, L., GONZALEZ MONTERO, P., SUAREZ, O. (1988): "Las trayectorias de las variables termodinámicas en la sucesión paragenética del skarn de Carracedo (Palencia, España)" Bol. Soc. Esp. Min., 11-1, pp.81-88
- CORTAZAR, D. (1890): "Descripción física y geológica de la provincia de Segovia" Bol. Com. Mapa Geol. Esp., 17, 3-223
- COVENEY, R.M. (1981): "Gold quartz veins and auriferous granite

- at the Oriental Mine, Alleghany district, California." *Econ.Geol.*, 76-8, pp.2176-2199
- CRAIG, J.R. (1967): "Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system" *Miner.Deposita*, 1, 278-306
 - CRAIG, J.R., BARTON, P.B. (1973): "Thermochemical approximations for sulphosalts" *Econ.Geol.*, 68, pp.493-506
 - CRAIG, J.R., VAUGHAN, D.J. (1987): "Ore mineral stabilities" NATO ASI, "Geochemistry of hydrothermal ore processes", Salamanca
 - CRERAR, D., WOOD, S., BRANTLEY, S. (1985): "Chemical controls on solubility of ore forming minerals in hydrothermal solutions" *Canad.Mineral.*, 23, 333-352
 - CRERAR, D.A., BARNES, H.L. (1976): "Ore solution chemistry V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 to 350°C" *Econ.Geol.*, 71, 772-794
 - CRERAR, D.A., SUSAK, N.J., BORCSIK, M., SCHWARTZ, S. (1978): "Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhothite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350 °C" *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 42, 1427-1437
 - CRISS, R.E., TAYLOR, H.P. (1986): "Meteoric-hydrothermal systems" en *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, Valley, Taylor y Neiled., Min.Assoc.Amer., 16, pp.373-424.
 - De WAAL, S., JOHNSON, J. (1981): "Chemical heterogeneity of sphalerite in a base metal sulfide deposit" *Econ.Geol.*, 76-3, pp.694-705
 - DEBON, F., LEFORT, P. (1983): "A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations" *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sciences*, 73, 135-149
 - DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. (1966) "Rock forming minerals" Longman Press, Londres, 508 pp.
 - DERRE, C. (1982): "Caracteristiques de la distribution des gisements a Sn, W dans l'Ouest de l'Europe" *Miner.Deposita*, 17, 55-77
 - DERRE, C., LECOLLE, M., NORONHA, F., ROGER, C. (1982): "Mineralisations a Sn-W liees aux granitoides dans le N du Portugal; importance des processus magmatiques et metasomatiques hydrothermaux" *Com.Serv.Geol.Portugal*, 68-2, pp.191-211
 - DICK, L.A., HODGSON, C.J. (1982): "The Mac Tung W-Cu (Zn) contact metasomatic and related deposits of the Northeastern Canadian Cordillera" *Econ.Geol.*, 77-4, pp.845-867
 - DICK, L.A., ROBINSON, G.W. (1979): "Chlorine bearing potassian hastingsite from a sphalerite skarn in S Yukon" *Canad. Mineral.*, 17, 25-26
 - DOBLAS, M., CAPOTE, R., CASQUET, C. (1983): "Fenómenos de cizalla en los granitoides de la Sierra de San Vicente (Sierra de Gredos)". *Studia Geol.*, 18, 27-38
 - DOBSON, D.C. (1982): "Geology and alteration of the Lost River Sn-W deposit, Alaska" *Econ.Geol.*, 77-4, pp.1033-1052
 - DRUMMOND, S.E., OHMOTO, H. (1985): "Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems" *Econ. Geol.*, 80, 126-147
 - DURAZZO, A., TAYLOR, L.A. (1982): "Experimental exsolution textures in the system bornite-chalcopyrite: genetic implications concerning natural ores" *Mineral.Deposita*,

- 17,79-97
- EASTOE, C.J. (1982): "Physics and chemistry of the Hydrothermal system at Panguna Porphyry Copper Deposit, Boungaville, Papua, New Guinea" *Econ. Geol.*, 77, 127-153
 - EDWARDS, A.B. (1954): "Textures of the ore minerals and their significance". *Austr. Inst. Min. Met.*, Parkville, 242 pp.
 - EHLERS, A.G., BLATT, H. (1982): "Petrology; igneous, sedimentary and metamorphic" Freeman & Co, San Francisco, 732 pp.
 - EINAUDI, M.T. (1977): "General features and origin of skarns associated with porphyry copper plutons". En Titley, ed., *Advances in Geology of the Porphyry Copper Deposits of the SW North America*. Tucson, Univ. Arizona Press, pp.139-183.
 - EINAUDI, M.T., BURT, D.M. (1982): "Introduction. Terminology, classification and composition of skarn deposits" *Econ. Geol.*, 77-4, pp.745-754
 - EINAUDI, M.T., MEINERT, L.D., NEWBERRY, R.J. (1981): "Skarn deposits" *Econ. Geol.*, 75 ann. vol., pp.317-391
 - ERNST, W.G. (1966): "Synthesis and stability relations of ferrotremolite" *Amer. Jour. Sci.*, 264, 37-65
 - ETHERIDGE, M.A., WILKIE, J.C. (1979): "Grainsize reduction, grain boundary sliding and the flow strength of mylonites" *Tectonophysics*, 58, 159-178
 - EUGSTER, H.P., ALBEE, A.L., BENCE, A.E., THOMPSON, J.B., WALDBAUM, D.R. (1972) "The two phase region and excess mixing properties of paragonite - moscovite crystalline solutions" *Jour. petrol.*, 13, 147-179
 - EUGSTER, H.P., WILSON, G.A. (1985): "Transport and deposition of ore forming elements in hydrothermal systems associated with granites" *HHP granites meeting*, 87-98
 - EUGSTER, H.P. (1985): "Granites and hydrothermal ore deposits: a geochemical framework" *Miner. Mag.*, 49, 7-23
 - EUGSTER, H.P. (1986): "Minerals in hot water" *Amer. Min.*, 71, 655-673
 - FEHN, U. (1985): "Postmagmatic convection related to HHP in granites of SW England" *HHP granites meeting*, 99-112
 - FERNANDEZ CASALS, M.J., GUTIERREZ MARCO, J.C. (1985): "Aspectos estratigráficos de la Cadena Hercínica en el Sistema Central" *Rev. R. Acad. Cien. Fis. Exac. Nat.*, 79, 487-509
 - FERNANDEZ SANTIN, S., HERNANDEZ PACHECO, A. (1982): "Cálculos y diagramas geoquímicos" Madrid, 267 pp.
 - FINGER, L.W. "The uncertainty in the calculated Fe³⁺ content of microprobe analysis" *Carnegie Inst. Yearbook*, 71
 - FLOWERS, G.C., HELGESON, H.C. (1983) "Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomites" *Amer. Jour. Sci.*, 283, 230-286
 - FONTEILLES, M. (1978): "Les mécanismes de la metasomatose" *Bull. Mineral.*, 101, 166-194
 - FONTEILLES, M., PASCAL, M.L. (1985a): "Greisens, veines a quartz moscovite et zones feldspathisées comme éléments d'une même colonne metasomatique" *C.R. Acad. Sc. Paris*, 300-II, 15, pp.755-758
 - FONTEILLES, M., PASCAL, M.L. (1985b): "La feldspathisation comme signature d'une origine magmatique des fluides hydrothermaux" *C.R. Acad. Sci. Paris*, 300-II, 20, 1003-1006
 - FOSTER, R.P. (1977): "Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions" *Chem. Geol.*, 20, 27-43

- FOURNIER, R.O. (1985a): "The behaviour of silica in hydrothermal solutions". In *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*, Berger, B.R., Bethke, P.M., ed., Rev. Econ. Geol., vol. 2., pp 45-62
- FOURNIER, R.O. (1985b): "Carbonate transport and deposition in the epithermal environment". In *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*, Berger, B.R., Bethke, P.M., ed., Rev. Econ. Geol., vol. 2., pp 63-72
- FRATER, K.M. (1983): "Geology of the Golden Grove prospect, Western Australia: A volcanogenic massive sulfide magnetite deposit". *Econ. Geol.*, 78-5, pp. 875-919
- FRISCH, C.J., HELGESON, H.C. (1984): "Metasomatic phase relations in dolomites of the Adamello Alps". *Amer. Jour. Sci.*, 284, 121-183
- FUSTER, J.M., APARICIO, A., CASQUET, C., GARCIA CACHO, L., MORA, A., PEINADO, M. (1974): "Interacciones entre los metamorfismos plurifaciales y polifásicos del Sistema Central Español". *Bol. Geol. Min.*, 85, pp. 317-321.
- FUSTER, J.M., HUERTAS, M.J. (1984): "El macizo peraluminico de Cabeza Mediana (Sierra de Guadarrama)". *I Cong. Esp. Geol.*, II, pp. 109-129.
- FUSTER, J.M., NAVIDAD, M., VILLASECA, C. (1981a): "Relaciones entre los ortogneises y series volcanosedimentarias en el macizo de El Caloco (Guadarrama Central)". *Cuad. Geol. Iber.*, 7, 161-171
- FUSTER, J.M., NAVIDAD, M., VILLASECA, C. (1981b): "Dioritas precoces en las series metamórficas del macizo del Caloco (Guadarrama Central)". *Cuad. Geol. Iber.*, 7, pp. 173-181
- FUSTER, J.M., VILLASECA, C. (1988): "El complejo plutónico hercínico - tardihercínico del Sistema Central Español". En *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*, ed. Rueda, Madrid, pp. 27-36
- GAMBLE, R.P. (1982): "An experimental study of sulfidation reactions involving andradite and hedbergite". *Econ. Geol.*, 77-4, pp. 784-797.
- GARCIA CASCO, A., PASCUAL, E., CASTRO, A. (1987): "La asociación magmática del batolito de Los Pedroches: ensayo de caracterización". *Geogaceta*, 2, pp. 59-61.
- GARCIA IGLESIAS, J., GUTIERREZ CLAVEROL, M., ORUETA, J., SUAREZ, O. (1980): "Mineralizaciones asociadas al metamorfismo de contacto del complejo ígneo de Infiesto (Zona Oriental de Asturias, España)". *Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Ciencias Porto*, 111, pp. 155-181
- GIGGENBACH, W.F. (1980): "Geothermal gas equilibria". *Geo. Cosmo. Acta*, 44, 2021-2032
- GIGGENBACH, W.F. (1988): "Geothermal solute equilibria. Derivation of the Na-K-Mg-Ca geothermometers". *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 52, pp. 2749-2765
- GIULIANI, G. (1985): "Le gisement de W de Xihuashan (China): Relations granites, alterations deutériques-hydrothermales, mineralisations". *Miner. Deposita*, 20, 107-115
- GIULIANI, G., CHEILLETZ, A. (1983): "Petrologie structurale et metalogenie: l'exemple des epysienites feldspathiques et des mineralisations intragranitiques". *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 296, serie II, 845-846
- GIULIANI, G., CHEILLETZ, A., MECHICHE, M. (1987): "Behaviour of

- REE during thermal metamorphism and hydrothermal infiltration associated with skarn and vein type tungsten ore bodies in Central Morocco". *Chem. Geol.*, 64, pp. 279-294.
- GOLDSMITH, J.R., NEWTON, R.C. (1969): "P-T-X relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ at high temperatures and pressures". *Amer. Jour. Sci.*, 267-A, pp. 160-190.
 - GONZALEZ DEL TANAGO, J., BELLIDO, F. (1982): "Estudio de los granitoides de dos micas de Los Remedios y las pegmatitas asociadas, macizo de San Pedro (Madrid)" *Cuad. Geol. Iber.*, 7, pp. 295-308.
 - GONZALEZ MONTERO, P. (1987): "Los stocks intrusivos de la region palentina: Estudio de las rocas metasomáticas del contacto de Carracedo" Tesis Licenc., Univ. Oviedo, 160 pp.
 - GONZALEZ UBANELL, A. (1981a): "Características principales de la fracturación tardihercínica en un segmento del Sistema Central Español" *Cuad. Geol. Iber.*, 7, 541-605.
 - GONZALEZ UBANELL, A. (1981b): "Significado tectónico de los principales sistemas de diques en un sector del Sistema Central Español" *Cuad. Geol. Iber.*, 7, 607-622.
 - GONZALO, F.J., LOPEZ PLAZA, M. (1983): "Tipificación estructural de los filones estannowolframíferos más representativos de la penillanura salmantino zamorana" *Studia Geol.*, 18, pp. 159-170.
 - GOUANVIC, Y. (1983): "Metallogenese a tungstene-Etain et Or dans le lienament granitique de Monteneme (NW de Galice, Espagne)" These, Univ. Nancy I, 240 pp.
 - GOWER, S.J., CLARK, A.H., HODGSON, J. (1985): "W-Mo skarns and stockwork mineralization, Mount Read-Mount Haskin, NBC, Canada" *Can. J. Earth Sci.*, 22, 728-747.
 - GREEN, G.R., SOLOMON, M., WALSH, J.L. (1981): "The formation of the volcanic hosted massive sulfide ore deposit at Rosebary, Tasmania" *Econ. Geol.*, 76, pp. 304-338.
 - GRESENS, R.L. (1967): "Composition-volume relationships of metasomatism". *Chem. Geol.*, 2, pp. 47-65.
 - GUHA, J., ARCHAMBAULT, G., LEROY, J. (1983): "A correlation between the evolution of mineralizing fluid and the geomechanical development of a shear zone as illustrated by the Henderson 2 Mine, Quebec" *Econ. Geol.*, 78, 1605-1618.
 - GUILBERT, M.C. (1966): "Synthesis and stability relations of the hornblende-ferropargasite" *Amer. Jour. Sci.*, 264, 298-342.
 - GUITARD, G. (1970): "Le metamorphisme hercynien mesozonal et les gneisses ocellés du massif du Canigou (Pyrenees Orientales)" *Mem. BRGM*, 63, 350 pp.
 - GUITARD, G., LAFITTE, P. (1966): "Les calcaires metamorphiques et les skarns du Pic de Costabona" *Sci. Terre*, VI, 1-1, 57-137.
 - GUMIEL, P. (1984): "Tipología de los yacimientos de Sn y W del Macizo Ibérico" I Congr. Esp. Geol., t. 6.
 - GUNOW, A.J., LUDINGTON, S., MUÑOZ, J.L. (1980): "Fluorine in micas from Henderson molybdenite deposit, Colorado" *Econ. Geol.*, 75, 1127-1137.
 - GUSTAFSON, W.I. "Stability of andradite and hedenbergite and their relation in skarn equilibria" *Geol. Soc. Amer. Prog. Ann. Met.*, 122-123.
 - GUSTAFSON, W.I. (1974): "The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H " *Jour. Petrol.*, 15, 455-496.
 - GUY, B. (1979): "Petrologie et geochemie isotopique (S,C,O) des

- skarns a scheelite de Costabonne" These, ENSM Paris, 239 pp.
- GUY, B. (1980): "Etude geologique et petrologique du gisement de Costabonne" BRGM, mem. 99, pp. 237-250
 - GUY, B. (1984): "Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp zones. A geometrical model" Bull. Minerl., 107, 93-105
 - GUY, B., CONRAD, F., COURNIL, M., KALAYDJIAN, F. (1983): "Chemical instabilities and shocks in non linear convection problem issued from geology" Workshop on chemical instabilities. Austin, Texas, 8 p.
 - HARNISH, D.E., BROWN, P.E. (1986): "Petrogenesis of the Caeseeus Cu-Fe skarn, Terre Neuve District, Haiti" Econ. Geol., 81-7, 1801-1807
 - HARRIS, N.B., EINAUDI, M.T. (1982): "Skarn deposits in the Yerington district, Nevada: Metasomatic skarn evolution near Ludwig" Econ. Geol., 77, pp. 877-898
 - HARRIS, N.B.W., PEARCE, J.A., TINDLE, J. (1986): "Geochemical characteristics of collision zone magmatism" Coward & Rus (ed.) Collision tectonics. Geol. Soc. Spec. Publ., 19, 67-81
 - HEDENQUIST, J.W., HENLEY, R.W. (1985): "The importance of CO₂ freezing point measurement of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition" Econ. Geol., 80, 1379-1406
 - HEINRICH, C.A., EADINGTON, P.J. (1986): "Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of As, and their significance for the paragenetic sequence of some arsenopyrite cassiterite base metal sulfide deposits" Econ. Geol., 81-3, 511-529
 - HELGESON, H.C. (1969): "Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures" Amer. Jour. Sci., 267, pp. 729-804
 - HELGESON, H.C., DELANY, J.M., NESBITT, H.W., BIRD, D.K. (1978): "Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals" Amer. Jour. Sci., 278-A, 229 pp.
 - HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.H. (1974a): "Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I.- Summary of the thermodynamic electrostatic properties of the solvent" Amer. Jour. Sci., 274, pp. 1089-1198
 - HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.H. (1974b): "Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties" Amer. Jour. Sci., 274, pp. 1199-1261
 - HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.H. (1976): "Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III.- Equation of state for aqueous species at infinite dilution" Amer. Jour. Sci., 276, pp. 97-240
 - HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.H., FLOWERS, G.C. (1981): "Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperature: IV: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal properties to 5 kb and 600". Amer. Jour. Sci., 281, 1241-1516
 - HENDRY, D.A.F. (1981): "Chlorites, fengites and siderites from

- the Prince Lyell Ore deposit, Tasmania, and the origin of the deposit" *Econ. Geol.*, 76, 285-303
- HENLEY, R.W., TRUESDELL, A.H., BARTON, P.B. (1984): "Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems" *Soc. Econ. Geol., Rev. in Econ. Geol.*, vol. I, 265 pp.
 - HEY, M.H. (1954): "A new review of the chlorites". *Miner. Mag.*, 30, pp. 277 y ss.
 - HIGGINS, N.C. (1985): "Wolframite deposition in a hydrothermal vein system: The Gray River Tungsten prospect, Newfoundland, Canada" *Econ. Geol.*, 80-5, 1297-1327
 - HOCHHELLA, M.F., LIOU, J.G., KESKINKEN, M.J., KIM, H.S. (1982): "Synthesis and stability of magnesium idocrase" *Econ. Geol.*, 77, pp. 798-808
 - HODA, S.N., CHANG, L.L.Y. (1975): "Phase relations in the systems PbS - Ag_2S - Sb_2S_3 and PbS - Ag_2S - Bi_2S_3 " *Amer. Min.*, 60, 621-633
 - HOISCH, T.D. (1985): "The solid solution chemistry of vesuvianite" *Contr. Miner. Petrol.*, 89, 205-214
 - HOLDAWAY, M.J. (1971): "Stability of andalusite and the aluminium silicate diagram". *Amer. Jour. Sci.*, 271-2, pp. 97-131
 - HOLDAWAY, M.J. (1972): "Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of fO_2 and Fe content" *Contr. Miner. Petrol.*, 37, 307-340
 - HOLLAND, H.D., MALININ, S.D. (1979): "The solubility and occurrence of non ore minerals" In Barnes (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Wiley Ed., New York, pp. 461-508
 - HOLLISTER, L.S., CRAWFORD, M.L. Edit. (1981): "Short Course in Fluid Inclusions. Applications to Petrology" *Miner. Assoc. Canada. Short Course Handbook*, 6, 304 pp.
 - HSU, L.C., GALLI, P.E. (1973): "Origin of scheelite-powellite series of minerals" *Econ. Geol.*, 68, 681-696
 - HUERTAS, M.J. (1985): "Pórfidos y diques básicos asociados en la sierra de Guadarrama" *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 10, 245-260
 - HUTCHINSON, H., SCOTT, S. (1981): "Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-S system" *Econ. Geol.*, 76, 143-153
 - IGME. (1984): "Mapa Metalogenético de España escala 1/200000, Hojas num. 38 (Madrid) y 45 (Segovia)" Informe interno IGME
 - IGME (1985): "Inventario nacional de los recursos de volframio" IGME, Madrid, 168 pp.
 - IBARROLA, E., VILLASECA, C., VIALETTE, Y., FUSTER, J.M., NAVIDAD, M., PEINADO, M., CASQUET, C. (1988) "Dating of Hercynian granites in the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System)" En *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*, ed. Rueda, Madrid, pp. 377-383
 - ISIHARA, S. (1981): "The granitoid series and mineralization" *Econ. Geol.* 75 ann. vol., pp. 458-484
 - JACKSON, K.J., HELGESON, H.C. (1985a): "Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: Interpretation of phase relations in the SE Asian tin belt" *Econ. Geol.*, 80-5, 1365-1378
 - JACKSON, K.J., HELGESON, H.C. (1985b): "Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin I: Calculation of the solubility of cassiterite at high P and T" *Geochem. Cosmochem. Acta*, 49, 1-22
 - JACKSON, N.J., HALLIDAY, A.N., SHEPPARD, S.M.F., MITCHELL, J.G. (1982): "Hydrothermal activity in the St. Just Mining

- District, Cornwall, England" MAWAM, 6, 137-179
- JAMES, R.S., TURNOCK, A.C., FAWCETT, J.J. (1976): "The stability and phase relations of iron chlorite below 8.5 kb p_{H2O}" Contr. Miner. Petrol., 56, 1-25
 - JOHAN, Z., LEBEL, L. (1980): "Parageneses de alteration. Consequences sur les parametres physicochimiques relatifs aux fluides hydrothermaux" en "Mineralisations liees aux granitoids", Johan ed., BRGM, pp.95-120
 - JOHNSON, J.W., NORTON, D. (1985): "Theoretical prediction of hydrothermal conditions and chemical equilibria during skarn formation in porphyry copper systems" Econ.Geol., 80, pp.1797-1823
 - KALAYDJIAN, F. (1983): "Etude d'une transformation de granite en endoskarn sur le site tungstifere de Costabonne (Pyrenees Orientales)" Trab. option, ESM St. Etienne, 125 pp.
 - KELLY, W.C., RYE, R.O. (1979): "Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Pasmaseira, Portugal" Econ.geol., 74, pp.1721-1819
 - KERRICK, D.M. (1977): "The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada (California)" Jour.Petrol., 18-1, 144-181
 - KIEU DONG, P. (1969): "Etude des skarns et mineralisations associees" Chron.Rech.Geol.Min., 383, 292-359
 - KITAMURA, K. (1975): "Al-Fe partitioning between garnet and epidote from the contact metasomatic copper deposits of the Chichibu Mine, Japan" Econ. Geol., 70, 725-738
 - KNIGHT, C.L., BODNAR, R.J. (1989): "Synthetic fluid inclusions. IX. Critical properties of NaCl-H₂O solutions". Geochim. Cosmochim. Acta, 53, pp.3-8.
 - KORZHINSKII, D.S. (1959): "Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals". Consult. Bureau Inc., Nueva York, 142 pp.
 - KORZHINSKII, D.S. (1967): "Mobility and inertness of components in metasomatism". En Source Book in Geology, 1990-1950, Kirtley F.Mather ed., Harvard Univ.Press, pp.290-302.
 - KORZHINSKII, D.S. (1970): "Theory of metasomatic zoning" Oxford Clarendon Press, Nueva York, 162 pp.
 - KORZHINSKII, M.A. (1981): "Apatite solid solution as indicator of the fugacity of HCl and HF in hydrothermal fluids". Geoch.Int., 18, pp.44-60.
 - KRETSCHMAR, U., SCOTT, S.D. (1976): "Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application" Canad.Miner., 14, 364-386
 - KRUPP, R.E., SEWARD, M.T. (1987): "The Rotokawa geothermal system, New Zealand: An active epithermal gold depositing environment" Econ.Geol., 82-5, pp.1109-1129
 - KWAK, T.A.P. (1978): "Mass balance relationships and skarn forming processes at the King Island scheelite deposit, King Island, Tasmania" Amer.Jour.Sci., 278, 934-968
 - KWAK, T.A.P. (1983): "The geology and geochemistry of the zoned Sn-W-F-Be skarns at Mt.Lindsay, Tasmania, Australia" Econ.Geol., 78, 1440-1465
 - KWAK, T.A.P. (1986): "Fluid inclusions in skarns" J.Metamorphic Geol., 4, 363-384
 - KWAK, T.A.P., ASKINS, P.W. (1981): "Geology and genesis of the F-Sn-W (-Be-Zn) skarn (wriglite) at Moine (Tasmania)"

- the Prince Lyell Ore deposit, Tasmania, and the origin of the deposit" *Econ. Geol.*, 76, 285-303
- HENLEY, R.W., TRUESDELL, A.H., BARTON, P.B. (1984): "Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems" *Soc. Econ. Geol., Rev. in Econ. Geol.*, vol. I, 265 pp.
 - HEY, M.H. (1954): "A new review of the chlorites". *Miner. Mag.*, 30, pp. 277 y ss.
 - HIGGINS, N.C. (1985): "Wolframite deposition in a hydrothermal vein system: The Gray River Tungsten prospect, Newfoundland, Canada" *Econ. Geol.*, 80-5, 1297-1327
 - HOCHHELLA, M.F., LIOU, J.G., KESKINKEN, M.J., KIM, H.S. (1982): "Synthesis and stability of magnesium idocrase" *Econ. Geol.*, 77, pp. 798-808
 - HODA, S.N., CHANG, L.L.Y. (1975): "Phase relations in the systems $PbS-Ag_2S-Sb_2S_3$ and $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$ " *Amer. Min.*, 60, 621-633
 - HOISCH, T.D. (1985): "The solid solution chemistry of vesuvianite" *Contr. Miner. Petrol.*, 89, 205-214
 - HOLDAWAY, M.J. (1971): "Stability of andalusite and the aluminium silicate diagram". *Amer. Jour. Sci.*, 271-2, pp. 97-131
 - HOLDAWAY, M.J. (1972): "Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of fO_2 and Fe content" *Contr. Miner. Petrol.*, 37, 307-340
 - HOLLAND, H.D., MALININ, S.D. (1979): "The solubility and occurrence of non ore minerals" In Barnes (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Wiley Ed., New York, pp. 461-508
 - HOLLISTER, L.S., CRAWFORD, M.L. Edit. (1981): "Short Course in Fluid Inclusions. Applications to Petrology" *Miner. Assoc. Canada. Short Course Handbook*, 6, 304 pp.
 - HSU, L.C., GALLI, P.E. (1973): "Origin of scheelite-powellite series of minerals" *Econ. Geol.*, 68, 681-696
 - HUERTAS, M.J. (1985): "Pórfidos y diques básicos asociados en la sierra de Guadarrama" *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 10, 245-260
 - HUTCHINSON, H., SCOTT, S. (1981): "Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-S system" *Econ. Geol.*, 76, 143-153
 - IGME. (1984): "Mapa Metalogenetico de España escala 1/200000, Hojas num. 38 (Madrid) y 45 (Segovia)" Informe interno IGME
 - IGME (1985): "Inventario nacional de los recursos de volframio" IGME, Madrid, 168 pp.
 - IBARROLA, E., VILLASECA, C., VIALETTE, Y., FUSTER, J.M., NAVIDAD, M., PEINADO, M., CASQUET, C. (1988) "Dating of Hercynian granites in the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System)" En *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*, ed. Rueda, Madrid, pp. 377-383
 - ISIHARA, S. (1981): "The granitoid series and mineralization" *Econ. Geol.* 75 ann. vol., pp. 458-484
 - JACKSON, K.J., HELGESON, H.C. (1985a): "Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: Interpretation of phase relations in the SE Asian tin belt" *Econ. Geol.*, 80-5, 1365-1378
 - JACKSON, K.J., HELGESON, H.C. (1985b): "Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin I: Calculation of the solubility of cassiterite at high P and T" *Geochem. Cosmochem. Acta*, 49, 1-22
 - JACKSON, N.J., HALLIDAY, A.N., SHEPPARD, S.M.F., MITCHELL, J.G. (1982): "Hydrothermal activity in the St. Just Mining

- District, Cornwall, England" MAWAM, 6, 137-179
- JAMES, R.S., TURNOCK, A.C., FAWCETT, J.J. (1976): "The stability and phase relations of iron chlorite below 8.5 kb pH₂O" Contr. Miner. Petrol., 56, 1-25
 - JOHAN, Z., LEBEL, L. (1980): "Parageneses de alteration. Consequences sur les parametres physicochimiques relatifs aux fluides hydrothermaux" en "Mineralisations liees aux granitoids", Johan ed., BRGM, pp.95-120
 - JOHNSON, J.W., NORTON, D. (1985): "Theoretical prediction of hydrothermal conditions and chemical equilibria during skarn formation in porphyry copper systems" Econ.Geol., 80, pp.1797-1823
 - KALAYDJIAN, F. (1983): "Etude d'une transformation de granite en endoskarn sur le site tungstifere de Costabonne (Pyrenees Orientales)" Trab. option, ESM St. Etienne, 125 pp.
 - KELLY, W.C., RYE, R.O. (1979): "Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Parnasqueira, Portugal" Econ.geol., 74, pp.1721-1819
 - KERRICK, D.M. (1977): "The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada (California)" Jour.Petrol., 18-1, 144-181
 - KIEU DONG, P. (1969): "Etude des skarns et mineralisations associees" Chron.Rech.Geol.Min., 383, 292-359
 - KITAMURA, K. (1975): "Al-Fe partitioning between garnet and epidote from the contact metasomatic copper deposits of the Chichibu Mine, Japan" Econ. Geol., 70, 725-738
 - KNIGHT, C.L., BODNAR, R.J. (1989): "Synthetic fluid inclusions. IX. Critical properties of NaCl-H₂O solutions". Geochim. Cosmochim. Acta, 53, pp.3-8.
 - KORZHINSKII, D.S. (1959): "Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals". Consult. Bureau Inc., Nueva York, 142 pp.
 - KORZHINSKII, D.S. (1967): "Mobility and inertness of components in metasomatism". En Source Book in Geology, 1990-1950, Kirtley F.Mather ed., Harvard Univ.Press, pp.290-302.
 - KORZHINSKII, D.S. (1970): "Theory of metasomatic zoning" Oxford Clarendon Press, Nueva York, 162 pp.
 - KORZHINSKII, M.A. (1981): "Apatite solid solution as indicator of the fugacity of HCl and HF in hydrothermal fluids". Geoch.Int., 18, pp.44-60.
 - KRETSCHMAR, U., SCOTT, S.D. (1976): "Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application" Canad.Miner., 14, 364-386
 - KRUPP, R.E., SEWARD, M.T. (1987): "The Rotokawa geothermal system, New Zealand: An active epithermal gold depositing environment" Econ.Geol., 82-5, pp.1109-1129
 - KWAK, T.A.P. (1978): "Mass balance relationships and skarn forming processes at the King Island scheelite deposit, King Island, Tasmania" Amer.Jour.Sci., 278, 934-968
 - KWAK, T.A.P. (1983): "The geology and geochemistry of the zoned Sn-W-F-Be skarns at Mt.Lindsay, Tasmania, Australia" Econ.Geol., 78, 1440-1465
 - KWAK, T.A.P. (1986): "Fluid inclusions in skarns" J.Metamorphic Geol., 4, 363-384
 - KWAK, T.A.P., ASKINS, P.W. (1981): "Geology and genesis of the F-Sn-W (-Be-Zn) skarn (wriglite) at Moine (Tasmania)"

- Econ.Geol., 76, 439-467
- KWAK, T.A.P., TAN, T.H. (1981a): "The geochemistry of zoning in skarn minerals at the King Island (Dolphin) Mine" Econ.Geol., 76, 468-497
 - KWAK, T.A., TAN, T.H. (1981b): "The importance of CaCl₂ in fluid composition trends. Evidence from the King Island (Dolphin) skarn deposits" Econ.Geol., 76, 955-960
 - LA ROCHE, H., STUSSI, J.M., CHAURIS, L. (1981): "Les granites a deux micas hercyniennes francaises. Essai du cartographie et correlations geochemiques appoyes sur une banque de donnees. Implications petrologiques et metallogeniques" Sci. Terre, 24, 1, 5-124
 - LACASA, E. (1922): "Estudio de los criaderos de mineral de cobre de la zona de Otero de Herreros (Segovia)" Bol.Of.Minas.Met., 6-63
 - LAMBERT, R.S.J. (1959): "The mineralogy and metamorphism of the Moira schists of the Morar and Knoydart districts of Inverness-shire" Trans.Roy.Soc.Edinburgh, pp.553-563.
 - LE GUYADER, R. (1982): "Elements trace dans les skarns a scheelite et les roches associees a Costabonne (Pyrenees Orientales, France) These. Univ. Pierre et Marie Curie, PARIS VI, 2 tomos
 - LE LOCH, G. (1982): "Etude d'inclusions fluides sur des skarns du gisement du tungstene de Costabonne (Pyrenees Orientales)" Trav.pers.opt., E.N.M.St. Etienne
 - LEAKE, B.E. (1978): "Nomenclature of amphiboles" Amer.Min., 63, 1023-1052
 - LEDRU, P., AUTRAN, A. (1987): "Relationships between fluid circulation, ore deposition and shear zones: new evidence from the Salau scheelite deposit (French Pyrenees)". Econ.Geol., 82-1, pp.224-229
 - LEDUC, L. (1978): "Le distric de Ponferrada (león, NW de Espagne) et ses gisements de tungstene" Tesis. Univ. Paris 6, 2 tomos
 - LEHMANN, B. (1982): "Metallogeny of tin: Magmatic differentiation versus geochemical heritage" Econ. Geol., 77, 50-59
 - LEROY, J. (1978): "The Margnac and Fanay U deposits of the La Crouzielle district (Western Massif Central, France): Geologic and fluid inclusions studies" Econ. Geol., 73, pp.1611-1634
 - LEROY, J. (1983): "Le gisement uranifere du Bernardan (Marche, France): un exemple d'epysyenitisation d'un granite a deux micas" C.R.Acad.Sci.Paris, 296, serie II-75, pp.75-78
 - LEROY, J. (1984): "Episyenitisation dans le gisement d'uranium du Bernardan (Marche): Comparaison avec des gisements similaires du Nord Ouest du Massif Central Francais" Mineral.Deposita, 19, pp.26-35
 - LEROY, J., CATHELINEAU, M. (1982): "Les mineraux phylliteux dans les gisements hydrothermaux d'uranium" Bull. Miner., 105, 99-109
 - LIOU, J.G. (1971): "Synthesis and stability of prehnite" Amer.Min., 56, 507-531
 - LIOU, J.G. (1973): "Synthesis and stability relations of epidote" Jour. Petrol., 14-3, 381-413
 - LOCUTURA, J., TORNOS, F. (1985): "Consideraciones sobre la metalogenia del sector medio del Sistema Central Español"

- Rev.R.Acad.Ciencias Fis.Exac.Nat., 59, 589-623
- LOCUTURA,J.,TORNOS,F. (1987): "Aspectos genéticos de las mineralizaciones de F (Ba-Pb) del área de Colmenar de Arroyo (Sistema Central Español)". Bol.Geol.Min.,98-5,pp.680-694.
 - LOCUTURA,J., TORNOS,F., FLORIDO,P., BAEZA,L. (1989): "Metallogeny of Spanish Ossa Morena Zone". En "Premesozoic evolution of Iberia", Springer Verlag (in press.)
 - LOPEZ PLAZA,M., CARNICERO,A. (1988) "El plutonismo hercínico de la penillanura salmantino zamorana (Centro Oeste de España). Visión de conjunto en el contexto geológico regional" En Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico, ed. Rueda, Madrid, pp.53-68
 - LOPEZ RUIZ,J., APARICIO, A., GARCIA CACHO,L. (1975): "El metamorfismo de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español" Mem. IGME, 86, Madrid, 127 pp.
 - LOPEZ, RUIZJ., BARTHOLOME,P., EVRAND,P. (1969): "La galenobismuthine des les skarns de Campligia Maritima" Ann.Soc.Geol.Belg.,92,397-406
 - MACAYA,J. (1983): "Bandas miloníticas plegadas en los materiales metamórficos del S de Segovia" Studia Geol., 18, 93-106
 - MANGAS,J. (1987): "Estudio de las inclusiones fluidas en los yacimientos españoles de estaño ligados a granitos hercínicos". Tesis doctoral. Universidad de Salamanca, 595 pp.
 - MANNING,D.A.C. (1984): "Volatile control of W partitioning in granitic melt-vapour systems" Trans. Inst. Min. Met., 93, B185-B190
 - MANNING,D.A.C. (1985): "Comparision of influence of magmatic water on form of granite hosted Sn-W deposits and associated tourmalinisation from Thailand and SW England" HHP granites meeting, 203-212
 - MARTIN ESCORZA,C. (1982): "Un proceso de milonitización con extensión cortical en el macizo metamórfico de El Escorial" Cuad. Geol. Iber., 7, 577-590
 - MARTIN,A., PALERO,F., REGUILON,R., VINDEL,E. (1986): "El skarn de Carracedo (San Salvador de Cantamuda). Un ejemplo de mineralización pirometasomática en el N de Palencia " Studia Geol., 23, 171-192
 - MARTINEZ,J.,VINDEL,E.,LUNAR,R. (1984): "Estudio textural y metalogénico de la mineralización de Bustarviejo (Sierra de Guadarrama)" Rev.Mat.Proc.Geol.,II,177-192
 - MARTINEZ,J., OYARZUN,R., MAYOR,N., LUNAR,R., VINDEL,E. (1988): "Mineralizaciones de la Sierra de Guadarrama. Aplicación del modelo epitermal". Bol.Soc.Esp.Min., 11-1, pp.27-34
 - MATHIESON,G.A.,CLARK,A.H. (1984): "The Cantung E zone scheelite skarn orebody, Tungsten, NW territories: A revised genetic model" Econ.Geol., 79, 883-901
 - McCLAY,K.R., ELLIS,P.G. (1984): "Deformation of pyrite" Econ. Geol.,78,400-403
 - McKIBBEN,M.A., ELDERS,M.A. (1985): "Fe-Cu-Pb-Zn mineralization in the Salton Seageothermal system, Imperial Valley, California" Econ.Geol., 80, 539-559
 - MCLEOD,R.L.,STANTON,R.L. (1984): "Phyllosilicates and associated minerals in some paleozoic stratiform sulfide deposits of SE Australia" Econ. Geol., 79, 1-22
 - McONIE,A.W., FAWCETT,J.J., JAMES,R.S. (1975): "The stability

- of intermediate chlorites in the chlinochlore-daphnite solid solution series at 2 kb pressures" *Amer.Min.*, 60, 1047-1062
- MEINERT, L.D. (1982): "Skarn, manto an breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico" *Econ.Geol.*, 77, pp.919-949
 - MEINERT, L.D. (1983): "Variability of skarn deposits: Guides to exploration". en *Revolution in the Earth Sciences, Advances in the past Half Century*, Boardman, S.J. ed., Kendall/Hunt Pub.Co., Iowa, pp.301-306.
 - MEINERT, L.D. (1984): "Mineralogy and petrology of iron skarns in Western British Columbia, Canadá" *Econ. Geol.*, 79, 869-882
 - MICHARD, G. (1985): "Equilibre entre mineraux et solutions geothermales" *Bull.Miner.*, 108, 29-44
 - MOH, G.H. (1974): "Tin containing mineral systems. Part I: The Sn-Fe-S-O system and mineral assemblages in ores" *Chemie Erde*, 33, 243-275
 - MOH, G.H. (1975): "Tin containing mineral systems, part II: Phase relations and mineral assemblages in the Cu-Fe-Zn-Sn-S system" *Chemie Erde*, 34, 1-61
 - MOLES, N.R. (1983): "Sphalerite composition in relation to deposition and metamorphism of the Foss stratiform Ba-Zn-Pb deposit, Aberfeldy, Scotland" *Miner.Mag.*, 47, 487-500
 - MOORE, F., HOWIE, R.A. (1984): "Tin bearing sulfides from St.Michel's Mount and Cligga Head, Cornwall" *Min.Mag.*, 48, 389-396
 - MUELLER, E.F. (1973): "System CaO-MgO-FeO-SiO₂-C-H₂-O₂: some correlations from nature and experiments" *Amer.Jour.Sci.*, 273, 152-170
 - MULHOLLAND, I.R. (1984): "Malayaite and tin bearing garnet from a skarn at Gumble, NSW, Australia" *Min.Mag.*, 48, 27-30
 - MUÑOZ, J.L., LUDINGTON, S. (1974): "Fluoride-hydroxyl exchange in biotite". *Amer.Jour.Sci.*, 274, 396-413.
 - MUÑOZ, J.L., SWENSON, A. (1981): "Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of the relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids" *Econ. Geol.*, 76, 2212-2221
 - NANEY, M.T. (1983): "Phase equilibria of rock forming ferromagnesian silicates in granitic systems" *Amer. Jour. Sci.*, 283, 993-1033
 - NAVIDAD, M., PEINADO, M. (1977): "Facies vulcanosedimentarias en el Guadarrama Central (Sistema Central Español)" *Studia Geol.*, 12, 137-159
 - NAVIDAD, M., VILLASECA, C. (1983): "Sobre la mineralogía del skarn férrico de Arroyo Zancado (macizo de El Caloco, Guadarrama Central)" *Rev. Mat. Proc. Geol.*, 1, 299-310
 - NEUMANN, E.R. (1976): "Two refinements for the calculation of structural formulae for piroxenes and amphiboles" *Norsk. Geol. Tidsskr.*, 56, 1-6
 - NEWBERRY, R.J. (1982): "Tungsten bearing skarns of Sierra Nevada. I.- The Pine Creek Mine, California." *Econ.Geol.*, 77-4, pp.823-844
 - NEWBERRY, R.J. (1983): "The formation of subcalcic garnet in scheelite bearing skarns" *Canad.Miner.*, 21, 529-544
 - NEWBERRY, R. (1987): "Use of intrusive and calcsilicate compositional data to distinguish contrasting skarn types in Darwin polymetallic skarn district, California, USA". *Mineral.Deposita*, 22, pp.207-215

- NEWBERRY, R.J., DILLON, J.T., ADAMS, D.D. (1986): "Regionally metamorphosed Calc silicate hosted Deposits of the Brooks Range, Northern Alaska" *Econ. Geol.*, 81-7, 1728-1752
- NEWBERRY, R.J., EINAUDI, M.T. (1981): "Tectonic and geochemical setting of tungsten skarn mineralization in the Cordillera" *Arizona Geol. Soc. Digest*, 14, 99-111
- NEWBERRY, R.J., SWANSON, S.E. (1986): "Scheelite skarn granitoids: An evaluation of the roles of magmatic source and process" *Ore Geol. Rev.*, 1, 57-81
- NICHOLLS, J., CRAWFORD, M.L. (1985): "FORTRAN programs for calculation of fluid properties from the microthermometric data on fluid inclusions" *Comp. & Geosc.*, 11-5, 619-645
- NOKLEBERG, W. (1981): "Geological setting, petrology and geochemistry of zoned tungsten-bearing skarns at Strawberry Mine, California" *Econ. Geol.*, 76, 111-133
- NORONHA, F. (1984): "Características physico-químicas dos fluidos associados à la genese do gisamento de tungsteno de Borralha (Nord Portugal)" *Bull. Mineral.*, 107, 273-284
- NORTON, D., KNIGHT, J. (1977): "Transport phenomena in hydrothermal systems: cooling plutons" *Amer. Jour. Sci.*, 277, 937-981
- OHMOTO, H. (1972): "Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits" *Econ. Geol.*, 67-5, 551-578
- OHMOTO, H. (1986): "Stable isotopes geochemistry of ore deposits" *Rev. Mineralogy vol. 16 Stable isotopes in high temperature geological processes*, pp. 491-555
- PARRY, W.T., BALLENTYNE, J.M., JACOB, D.C. (1984): "Geochemistry of hydrothermal sericites from Roosevelt Hot Springs and the Tintic and Santa Rita PC system" *Econ. Geol.*, 79, 72-86
- PASCAL, M.L. (1979): "Les albitites du massif de l'Agly (Pyrenees Orientales)" *These Ecol. Nat. Sup. Minas Paris*, 161 pp.
- PATTERSON, D.J., SOLOMON, A., OHMOTO, H. (1981): "Geological setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Renison Bell, Western Tasmania" *Econ. Geol.*, 76, 393-438
- PATTRICK, R.A.D. (1984): "Sulphide mineralogy of the Tonnadashan Cu deposit and the Corre Buie lead vein, South Lock Tayside, Scotland" *Miner. Mag.*, 48, 85-91
- PEARCE, J., HARRIS, N., TINDLE, A. (1984): "Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks" *Jour. Petrol.*, 25-4, 956-983
- PEINADO, M., ALVARO, M. (1981): "Magmatismo pre e intraherácnico en el sector de El Escorial, (Sistema Central Español)" *Cuad. Geol. Iber.*, 7, pp. 201-218
- PHILLIPS, W.J. (1972): "Hydraulic fracturation and mineralization" *J. Soc. Geol. London*, 128, 337-359
- PICHAVANT, M., RAMBOZ, C., WEISBROD, A. (1982): "Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data. I.- Phase equilibria analysis: a theoretical and geometrical approach" *Chem. Geol.*, 37, pp. 1-27
- PITCHER, W.S. (1982): "Granite type and tectonic environment" en "Mountain Building Processes", Hsu ed., pp. 19-40, Academic Press, Londres.
- PITCHER, W.S. (1985): "Clasificación de granitos" HHP granites meeting, Cornualles, Conferencia
- PLANT, J.A., BROWN, C.G., SIMPSON, P.R., SMITH, R.T. (1980): "Signatures of metalliferous granites in the Scottish

- Caledonides" Trans. Inst. Min. Met., 89, B198-210
- PLANT, J.A., O'BRIEN, C., TARNEY, J., HURDLEY, J. (1985): "Geochemical criteria for the recognition of the H.H.P. granites" H.H.P. granites meeting, 263-285
 - PLIMER, I.R. (1980): "Exhalative Sn and W deposits associated with mafic volcanism as precursors to Sn and W deposits associated with granites" Mineral. Deposita, 15, pp.275-289
 - POLLARD, P.J. (1983): "Magmatic and postmagmatic processes in the formation of rocks associated with REE elements deposits" Trans. Inst. Min. Met., 92, B1-B9
 - POLLARD, P.J., TAYLOR, R.G. (1986): "Progressive evolution of alteration and tin mineralization: controls by interstitial permeability and fracture related tapping of magmatic fluid reservoirs in tin granites" Econ.Geol., 81-7, 1795-1800
 - POTY, B., LEROY, J., CATHELIN, M., CUNY, M., FRIEDRICH, M., LESPINASSE, M., TURPIN, L. (1986): "Vein type uranium deposits" IAEA-TECDOC-361
 - POWELL, R. (1985): "Equilibrium thermodynamics in petrology. An introduction" Harper y Row Pub. Londres,
 - POWELL, R., CONDLIFFE, D., CONDLIFFE, E. (1984): "Calcite-dolomite geothermometry in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$: an experimental study" J. metam. geol., 2, 33-41
 - PUHAN, D. (1976): "Metamorphic temperature determined by means of the dolomite-calcite solvus geothermometer. Examples from the central Damara Orogen (SW Africa)" Contr.Mineral.Petrol., 58, 23-28
 - QUILEZ, E. (1988): "Estudio de inclusiones fluidas en la mineralización de wolframio de Garganta de los Montes (Sistema Central)". Tesis de Licenciatura. U.C.M., 173 pp.
 - RAIMBAULT, L. (1984): "Geologie, petrographie et geochemie des granites et mineralisations associees de la region de Meimac (Haute Correze, France)" These. Ecole Nat.Mines, Paris, 482 pp.
 - RAHMENDORF, R. (1984): "The ore minerals and their intergrowths", 2 ed., 2 vol., 1202 pp. Pergamon Press
 - RAMBOZ, C., PICHAVANT, M., WEISBROD, A. (1982): "Fluid immiscibility in natural processes: use and missuse of fluid inclusion data. II.- Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility" Chem.Geol., 37, pp.29-48
 - RAMBOZ, C., SCHNAPPER, D., DEBUSSY, J. (1985): "The P-V-P-X-fO₂ evolution of H₂O-CO₂-CH₄ bearing fluid in a wolframite vein: Reconstruction from fluid inclusion in studies" Geo.Cosmo.Acta, 49, 205-219
 - RAMSAY, J.G. (1980): "Shear zones geometry: a review" Jour.Struc.Geol., 2, 1-2, 83-99
 - RANKIN, A.H. (1985): "D-ICP analysis of fluid inclusions in quartz from some european W deposits" Sem. Met. St. Sigolene, 55-62
 - RANKIN, A.H., ALDERTON, D.H.M. (1985): "Fluids from granites from SW England" H.H.P. granites meeting, 287-299
 - RECHES, Z. (1983): "Faulting of rocks in three dimensional strain fields. II. Theoretical constraints". Tectonophysics, 95, pp.133-156.
 - REED, M.H. (1982): "Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gasses and aqueous phases" Geo. Cosmo. Acta, 46,

513-528

- REED, M., SPYCHER, N. (1984): "Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution" *Geo. Cosmo. Acta*, 48, 1479
- REED, M.H., SPYCHER, N.F. (1985): "Boiling, cooling and oxidation in epithermal systems: A numerical model approach" In Berger & Berger (ed.) *Geology and geochemistry of epithermal deposits*. *Rev. Econ. Geol.*, 2, pp. 249-271.
- RICE, J.M. (1977): "Progressive metamorphism of impure dolomitic limestone in the Marysville aureole, Montana" *Amer. Jour. Sci.*, 277, 1-24
- RICE, J.M. (1980): "Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones. Calculated stability of clinohumite". *Contr. Mineral. Petrol.*, 71, pp. 219-235.
- RICHARDSON, C.K., HOLLAND, H.D. (1979): "The solubility of fluorine in hydrothermal solutions, an experimental study". *Geochem. Cosmochem. Acta*, 43, pp. 1313-1325
- RICKWOOD, P.C. (1968): "On recasting analysis of garnet into end member molecules" *Contr. Miner. Petrol.*, 18, 175-198
- RIPLEY, E.M., OHMOTO, H. (1980): "A FORTRAN program for plotting mineral stabilities in the Cu-Fe-S-O systems in terms of log (SO₄/H₂S) or fO₂ versus pH or T" *Comp. Geosc.*, 5, 289-300
- ROBIE, R.A., WALDBAUM, D.R. (1968): "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and one atmosphere pressure at higher temperatures" *Geol. Surv. Bull.*, 1259, 256 pp.
- ROEDDER, E. (1979): "Fluid inclusions as samples of ore fluids" En *"Geochemistry of hydrothermal ore deposits"*, Barnes, ed., Wiley & Sons, pp. 684-737
- ROEDDER, E. (1984): "Fluid inclusions" *Rev. Mineralogy*, vol. 12. *Miner. Soc. Amer.*, 644 pp.
- ROEDDER, E., BODNAR, R.J. (1980): "Geological pressure determination from fluid inclusions studies" *An. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8, 263-301
- ROSE, A.W., BURT, D.M. (1979): "Hydrothermal alteration" En *"Geochemistry of hydrothermal ore deposits"*, Barnes ed., Wiley & Sons, pp. 173-235
- ROSE, A.W., HERRICH, D.C., DEINE, P. (1985): "An oxygen and sulfur isotope study of skarn type magnetite deposits of the Cornwall type, SE Pennsylvania" *Econ. Geol.*, 80-2, 448-463
- ROUTHIER, P. (1983): "Where are the metals for the future?". BRGM, París, 397 pp.
- RUIZ, C. (1975): "Génesis de los depósitos de hierro del SW de la provincia de Baja Joz". Tesis doctoral U.C.M.
- SAAVEDRA, J. (1987): "Procesos geológicos y geoquímicos en la génesis de yacimientos estanno - wolframíferos centroibéricos"
- SAAVEDRA, J., ARENILLAS, M. (1979a): "Fenómenos de alcalinización y enrojecimiento en algunos granitos hercínicos tardíos y rocas básicas asociadas del Sistema Central (provincias de Avila y Salamanca). Posición en su medio geotectónico" I reunión Geol. Cuenca Duero, Temas Geol. Mineros, IGME, II tomo, pp. 539-566
- SAAVEDRA, J., ARENILLAS, M. (1979b): "Consideraciones sobre la rubefacción de algunos granitos ibéricos" *Acta Geol. Hisp.*, 14, 474-476
- SCHERMERHORN, L.J.G. (1981): "Framework and evolution of

- hercynian mineralization in the Iberian Meseta" Leid. Geol. Med., deal 52, 23-56
- SCOTT, S.D. (1983): "Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments" Miner. Mag., 47, 427-436
 - SEKI, Y. (1965): "Chemical characters of the grossular-andradite mineral series in rodingites" Jap. Jour. Geol. Geop., 36, 1-16
 - SERRANO PINTO, M., CASQUET, C., IBARROLA, E., CORRETGE, L.G., PORTUGAL FERREIRA, M. (1988) "Síntese geocronológica dos granitoides do Macizo Hespérico" En Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico, ed. Rueda, Madrid, pp.69-86
 - SEWARD, T.M., BARNES, H.L. (1987): "Ore mineral solubility, transport and deposition" NATO ASI, "Geochemistry of hydrothermal ore processes", Salamanca.
 - SHARP, Z.D., ESSENE, E.J., KELLY, W.C. (1985): "A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: Pressure considerations and applications to natural assemblages" Can. Miner., 23-4, 517-534
 - SHELTON, K.L., TAYLOR, R.P., SO, C.S. (1987): "Stable isotope studies of the Dae Hwa Tungsten-Molybdenum Mine, Republic of Korea: Evidence of progressive meteoric water interaction in a tungsten bearing hydrothermal system." Econ.Geol., 82-2, pp.471-481
 - SHEPHERD, T.J. (1985): "Gas analysis of fluid inclusions in quartz from some european W deposits" Sem.Met. St.Sigolene, 63-68
 - SHEPHERD, T.J., BECKINSALE, R.D., RUNDLE, C.C., DURHAM, J. (1976): "Genesis of Carrock Fell tungsten deposits, Cumbria: fluid inclusion and isotopic study" Trans.Inst.Min.Met, 1976, b63-b72
 - SHEPHERD, T.J., MILLER, M.F., SCRIVENER, R.C., DERBYSHIRE, D.P.F. (1985): "Hydrothermal fluid evolution in relation to mineralization in SW England with special reference to the Dartmoor-Bodmin area" H.H.P. granites meeting, 345-364
 - SHEPPARD, S.M.F. (1986): "Igneous rocks III.- Isotopic case studies of magmatism in Asia, Euroasia and oceanic islands" en "Stable isotopes in high temperature geological processes, Valley, Taylor, O'Neil ed., Rev. Mineralogy, vol.16, pp.319-423
 - SHIMAZAKI, H. (1982): "The Sasano hastingsite bearing copper skarn deposit formed in aluminous sediment, at the Yoshioka mine, Japan Econ.Geol., 77-4, pp.868-876
 - SHIMAZAKI, H., BUNNO, M., OZOWA, T. (1984): "Sadanagaita and magnesiosadanagaita, new silica poor members of calcic amphiboles from Japan" Amer.Min., 69, 465-471
 - SHIMIZU, M., SHIKAZONO, N. (1985): "Fe and Zn partitioning between coexisting stannite and sphalerite: a possible indicator of temperature and sulfur fugacity" Miner.Deposita, 20, 314-320
 - SHOJI, T. (1975): "Role of temperature and CO2 pressure in the formation of skarns and its bearing on mineralization" Econ.Geol., 70, 739-749
 - SIBSON, R.H. (1977): "Fault rocks and fault mechanisms" J.Soc.Geol.London, 133, 191-213
 - SIEGEL, F.R. (1974): "Applied Geochemistry", 352 pp.

- SILLITOE, R.H. (1985): "Ore related breccias in volcanoplutonic arcs" *Econ. Geol.*, 80, 1467-1514
- SINHA, A.K., HEWITT, D.A., RIMSTIDT, J.D. (1986): "Fluid interaction and element mobility in the development of ultramylonites" *Geology*, 14, 883-886
- SISSON, V. (1987): "Halogen chemistry as indicator of metamorphic fluid interaction with the Ponder pluton, Coast Plutonic complex, BC, Canada" *Contr. Miner. Petrol.*, 95, 123-131
- SKINNER, B.J. (1966): "The system Cu-Ag-S" *Econ. Geol.*, 61, 1-26
- SMEDT, A., KRIER, SCHELLEN, A.D., SONNET, P., AUWERA, J., MARCKE, G., VERKAEREN, J. (1984): "W deposits in Western Europe: Development of a geochemical approach of general applicability in mineral exploration" *Informe CEE*, 72 pp.
- SMIRNOV, V.E. (1976) "Geologia de yacimientos minerales" Ed. Mir Moscú, 654 pp.
- SNEE, L., SUTTER, J.F., KELLY, W.C. (1988): "Thermochronology of economic mineral deposits: Dating the stages of mineralization at Panasqueira, Portugal by high precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum techniques on moscovite" *Econ. Geol.*, 83, pp.335-354
- SO, C., RYE, D., SHELTON, K.L. (1983): "Carbon, hydrogen and fluid inclusion study of the Weolung Tungsten - Molybdenum Deposit, Republic of Korea: Fluid histories of metamorphic and ore forming events". *Econ. Geol.*, 78-8, pp.1551-1573
- SOLER, P. (1977): "Petrographie, thermochimie et metallogenie du gisement de scheelite de Salau (Pyrenees)". These, ESM Paris.
- SOURIRAJAN, S., KENNEDY, G.C. (1962): "The system $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ at elevated temperatures and pressures" *Amer. Jour. Sci.*, 260, 115-141
- SPEAR, F.S. (1981): "An experimental study of hornblende stability and compositional variability in amphibolite" *Amer. Jour. Sci.*, 281, 697-734
- SPRY, P.G., SCOTT, S.D. (1986): "The stability of zincian spinels in sulfide systems and their potential as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits" *Econ. Geol.*, 81-6, 1446-1463
- STEMPROK, H. (1982): "Tin fluorine relationships in ore bearing assemblages" *MAWAM*, 5, 321-337
- STORMER, J.C., WHITNEY, J.A. (1985): "Two feldspars and Fe-Ti oxide equilibrium in silicic rocks and the depth of large volume ash flow tuffs." *Amer. Min.*, 70, 52-64
- STORRE, B. (1970): "Domains de stabilite des parageneses a grossularite dans le systeme $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ " *Contr. Miner. Petrol.*, 29, 145-162
- SUGAKI, A., KITAKAZE, A., HAYASHI, K. (1981): "Synthesis of minerals in the Cu-Fe-Bi-S system under hydrothermal conditions and their phase relations" *Bull. Miner.*, 104-4, 64-72
- SUGAKI, A., KITAKAZE, A., KOJIMA, S. (1987): "Bulk compositions of intimate intergrowths of chalcopyrite and sphalerite and their genetic implications". *Mineral. Deposita*, 22, pp.26-32
- SUN, S.S., EADINGTON, P.J. (1987): "Oxygen isotope evidence for the mixing of magmatic and meteoric waters during tin mineralization in the Mole Granite, Australia". *Econ. Geol.*, 82-1, pp.43-52
- SWANSON, S.E., BOND, J.F., NEWBERRY, R.J. (1988): "Petrogenesis of the Ear Mountain Tin granite, Seward Peninsula, Alaska"

- Econ.Geol., 83, pp.46-61
- TANELLI, G. (1977): "I giacimenti a skarn della Toscana" *Red.Soc.It.Mineral.Petrol.*, 33-2, 875-903
 - TARDY, Y., GARRELS, R.M. (1974): "A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates" *Geo. Cosmo. Acta*, 38, 1101-1116
 - TAYLOR, B.E., O'NEIL, J.R. (1977): "Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated and metamorphic igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada" *Contr.Mineral.Petrol.*, 63, pp.1-49
 - TAYLOR, B.E., LIOU, J.G. (1978): "The low temperature stability of andradite in C-O-H fluids" *Amer.Min.*, 63, 378-393
 - TAYLOR, H.P. (1977): "Water/rock interactions and the origin of water in granitic batholiths" *Jour. Soc. Geol. London*, 133, 509-588
 - TELL, I. (1972): "Hydrothermal studies on fluorine and boron. Metamorphic relations in dolomite". *Inst.Min.Paleont. Quat.Geol.*, Sweden, 173, 63 pp.
 - THOMPSON, J.B. (1959): "Local equilibrium in metasomatic processes", in Abelson, P. ed., *Researchs in Geochemistry*, New York, Wiley, 1, pp.427-457.
 - TISCHENDORF, G. (1978): "Criteria for distinguishing normal granites from metallogenetically specialized ones" *Studia Geol.*, 14, pp.145-148
 - TORNOS, F. (1981): "Petrología de las rocas metamórficas del Alto Valle del Lozoya (Sistema Central Español)" *Tesis de Licenciatura*, U.C.M., 152 pp.
 - TORNOS, C., CASQUET, C. (1982): "Caracterización de gneises glandulares del Alto Valle del Lozoya (Sistema Central Español) en base al quimismo de las biotitas y estado estructural del feldespató potásico" *Bol. Geol. Min.*, 93-1, 68-78
 - TORNOS, F., CASQUET, C. (1984): "La mineralización de W-Sn-Cu-Zn (Ag) de Otero de Herreros (Segovia): un skarn con una zona de cizalla superpuesta" *I Congr. Esp. Geología*, t.II, pp.703-717
 - TORNOS, F., CASQUET, C. (1985a): "Rasgos generales de los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español" *Cuad. Labor. Geológico Laxe*, 10, pp.311-329
 - TORNOS, F., CASQUET, C. (1985b): "General features of skarns and associated ores in the Spanish Central System" *Sem. Met. St. Sigolene*, 83-88
 - TORNOS, F., LOCUTURA, J. (1988): "Mineralizaciones epitermales de Hg (Pb-Au) en Ossa Morena (Usagre, Badajoz)" *Bol.Soc.Esp.Min.*, 11-2, pp.124-127
 - TORNOS, F., LOCUTURA, J., COLLADO, R., CASQUET, C. (1989): "Fluid inclusion and geochemical evidence for fluid mixing in the genesis of F-Ba (Pb-Zn) lodes of the Spanish Central System". *Miner.Magazine* (in press.).
 - TOULHOAT, P. (1982): "Petrographie et geochemie des isotopes stables des skarns du Querigut. Comparasion avec les skarns a scheelite des Pyrenees" *These.Univ.P.M.Curie*, Paris VI, 262 pp
 - UCHIDA, E. (1983): "Grunerite from the Shinyama ore deposit, Kamaishi Mine, Japan". *Canad.Mineral.*, 21, pp.517-528.
 - UCHIDA, E., IYAMA, J.T. (1982): "Physicochemical study of skarn formation in the Shinyama Iron-Copper ore deposit of the Kamaishi Mine, Northeastern Japan" *Econ.Geol.*, 77-4,

- pp.809-822
- ULRICH, M.R., BODNAR, R.J. (1988): "Systematics of stretching of fluid inclusions .I.- Baryte at 1 atm. confining pressure. Econ.Geol., 83-5, pp.1037-1046.
 - URABE, T. (1985): "Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits: an experimental study" Econ. Geol., 80, 148-157
 - VALLEY, J.W., ESSENE, E.J. (1979): "Vesubianite, akermanite, monticellite and wollastonite equilibria at high X_{H_2O}/CO_2 at Cascada Slide, Adirondack Mountains" EOS, 60, 423
 - VAN der MARCKE, G. (1983): "Petrologie et geochemie des skarnoides ou site tungstifere de Costabonne" These, ESM St. Etienne, 293 pp.
 - VAN der MARCKE, G., VERKAEREN, J. (1986): "Physicochemical study of skarn formation in pelitic rock, Costabonne peak area, eastern Pyrenees, France" Contr. Miner. Petrol., 93, 77-88
 - VAZQUEZ, F., FERNANDEZ POMPA, F. (1976): "Contribución al conocimiento geológico del SW de España en relación con la prospección de magnetitas" Memorias IGME, 89, 130 pp.
 - VELASCO, F. (1976): "Mineralogía y metalogenia de las skarns de Santa Olalla (Huelva)". Tesis. Universidad de Lejona
 - VELASCO, F., AMIGO, J.M. (1981): "Granates birrefringentes del skarn con magnetita de Cala (Huelva)" Bol. Soc. Esp. Hist. Nat., 4, 3-14
 - VELDE, B. (1965): "Phengite micas: Synthesis, stability and natural occurrence" Amer.Jour.Sci., 263, 886-913
 - VELDE, B. (1967): "Si content of natural phengites" Contr. Miner. Petrol., 14, 250-258
 - VIALETTE, Y., CASQUET, C., FUSTER, J.M., IBARROLA, E., NAVIDAD, M., PEINADO, M., VILLASECA, C. (1987): "Geochronological study of orthogneisses from the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System)". N.Jb.Mineral.Mh., 10, 465-479
 - VICENTE, G., MARTINEZ, J., CAPOTE, R., LUNAR, R. (1986): "Cuantificación de la tectónica de fractura asociada a la mineralización argentífera de Hiendelaencina (Sistema Central)". Mem.Mus.Lab.Mineral.Geol.Univ. Porto, mem.1, pp.337-360.
 - VILADEVALL, M., AYORA, C., SAAVEDRA, J., GARCIA SANCHEZ, A. (1984): "Introducción a la metalogenia del tungsteno del sector NE de la Península Ibérica" I Congr. Esp.Geol., t.II, pp.143-152
 - VILLAS, R.N., NORTON, D. (1977): "Irreversible mass transfer between circulating hydrothermal fluids and the Mayflower stock" Econ. Geol., 72, 1471-1504
 - VILLASECA, C. (1983): "Evolución metamórfica del sector centro septentrional de la Sierra de Guadarrama" Tesis doctoral. Dpto. Petrología. U.C.M., 327 pp.
 - VILLASECA, C. (1985): "Los granitos de la Sierra de Guadarrama" Rev.R.Acad.Ciencias Fis.Exac.Nat., 79, 573-587
 - VINDEL, E. (1980): "Estudio mineralógico y metalogénico de las mineralizaciones de la Sierra de Guadarrama" Tesis Doctoral, U.C.M., 249 pp.
 - VLASOVA, D.K., PODLESSKIY, K.V., KUDRYA, P.F., BORONIKHIN, V.A., MURAVITSKAYA, G.N. (1985): "Zoning in garnets from skarn deposits" Int. Geol. Rev.
 - VOLFINGER, M., ROBERT, L., VIELZEUF, D., NEIVA, M.R. (1985):

- "Structural control of the chloride content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles)" *Ceo. Cosmo. Acta*, 49, 37-48
- WALSH, J.L., SOLOMON, M. (1981): "An investigation into the environment of formation of the volcanic hosted Mt. Lyell copper deposits using geology, mineralogy, stable isotopes and a six component chlorite solid solution model" *Econ. Geol.*, 76, 246-284
 - WALSH, J.L. (1986): "A six component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems" *Econ. Geol.*, 81-6, 681-703
 - WALTHER, J.V., HELGESON, H.C. (1977): "Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressure and temperature" *Amer. Jour. Sci.*, 277, 1315-1351
 - WATTS, J., WILLIAMS, G.D. (1979): "Fault rocks as indicators of progressive shear deformation in the Guingamp, Brittany" *Jour. Struc. Geol.*, 1-4, 323-332
 - WEISBROD, A. (1987): "Phase equilibria in fluid systems and inclusions" NATO ASI, "Geochemistry of hydrothermal ore processes", Salamanca
 - WHITE, S.H., BURROWS, S.E., CARRERAS, J., SHAW, N.D., HAMPHREYS, J. (1980): "On mylonites in ductile shear zones" *Jour. Struc. Geol.*, 2, 1-2, 175-187
 - WHITNEY, J.A., HEMLEY, J.J., SIMON, F.O. (1985): "The concentration of Fe in chloride solutions equilibrated with synthetic granitic compositions: the S-free system" *Econ. Geol.*, 80, 444-460
 - WHITNEY, J.A., STORMER, J.C. (1976): "Geothermometry and geobarometry in epizonal granitic intrusions: A comparison of Fe-Ti oxides and coexisting feldspars" *Amer. Min.*, 61, 751-761
 - WIDMARK, E.T. (1980): "The reaction chlorite + dolomite = spinel + forsterite + calcite + CO₂ + water" *Contr. Miner. Petrol.*, 72, 175-179
 - WINKLER, H.G.F. (1978): "Petrogénesis de rocas metamórficas" Ed. Blume, Madrid, 346 pp.
 - WITT, W.K. (1988): "Evolution of high temperature hydrothermal fluids associated with greisenization and feldspathic alteration of a tin mineralized granite, Northeastern Queensland" *Econ. Geol.*, 83, pp. 310-334
 - WOOD, S.A., CRERAR, D.A., BORKSIC, M.P. (1987): "Solubility of the assemblage pyrite - pyrrhothite - magnetite - sphalerite - galena - gold - stibnite - bismuthinite - argentite - molybdenite in H₂O - NaCl - CO₂ solutions from 200 to 350°C" *Econ. Geol.*, 82-7, pp. 1864-1887
 - YUI, S. (1966): "A thermochemical interpretation of the mode of occurrence of pyrrhothite in the Yaguki Mine, Japan, and the possible role of graphite" *J. Min., Coll. Akita Univ.*, A-IV, 1, 21-34
 - ZAW, U.K., CLARK, A.H. (1978): "Fluoride hydroxyl ratios of skarn silicates Cantung E-Zone scheelite orebody, Tungsten, NW Territories" *Canad. Mineral.*, 16, 207-221
 - ZHARIKOV, V.A. (1970): "Skarns" *Int. Geol. Rev.*, 12, 5, 544-559, 6, 619-674, 7, 760-775
 - ZWART, H.J. (1979): "The geology of the Central Pyrenees" *Leids Geol. Mededel.*, deel 50-1, pp. 1-74

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de diversas personas que han colaborado directamente en la resolución de problemas, tanto científicos como de infraestructura. Quiero agradecer especialmente la dedicación de César Casquet, director de la tesis, que me ha iniciado en la problemática de los skarns y en el intrincado mundo de la termodinámica teórica. Como director, ha seguido pacientemente el desarrollo de todo el trabajo colaborando en todo lo posible y resolviendo abundantes problemas. Asimismo agradezco a J.M. Fuster y F. Vázquez, codirectores del trabajo, todas las facilidades que me han proporcionado para su realización, así como las aportaciones durante el desarrollo del mismo y la revisión crítica del manuscrito final.

Mi agradecimiento a J. Locutura y A. Sánchez, que han colaborado constantemente en la resolución de los aspectos metalogénicos con sus aportaciones tanto en el trabajo de campo como en el de laboratorio; a J.M. Gonzalez Casado, que ha ayudado en el tratamiento de datos e interpretación del modelo tectónico. A R. Collado y J.M. Caballero que han aportado datos previos de sus respectivas tesis doctorales, así como a C. Ayora, A. Soler y B. Guy, pues con todos ellos se han mantenido fructíferas discusiones. A J. González del Tánago por su ayuda en la determinación de minerales por DRX.

A. Bel-lán, F. Miguez y A. Gutierrez han solucionado pacientemente muchos de los problemas de índole informática que han aparecido, sobre todo en la adaptación y puesta en marcha de las diferentes versiones del programa SUPCRT, facilitado por C. Peabody y E. Shock, quienes a su vez resolvieron diversas dudas sobre la instalación y manejo de éste.

A las diversas compañías mineras que han trabajado en el Sistema Central Español y me han facilitado la base cartográfica y logs y testigos de sondeos, así como sus conocimientos sobre las mineralizaciones. Entre otros, quiero agradecer a M. Jacques, R. Martos y N. López (Charter Exploraciones S.A.), J. Jullien (San Albin, S.A.) y P. Mazeas, M. Monnier y J. Jolly (COGEMA) toda la ayuda prestada.

En los laboratorios de análisis del ITGE, a A. Ilarri por todas las facilidades dadas para la realización de los análisis, a J.A. Martín Rubí y E. Seijas por las determinaciones de FRX y DRX y a M. Fernández, que realizó muchos de los análisis por microsonda y me enseñó el manejo de ésta. Las láminas delgadas y probetas pulidas fueron realizadas en los laboratorios de preparación de muestras del

ITGE (A.Lledó y A.Bartolomé) y del Dpto. de Petrología de la UCM (E.Melguizo y A.Zazo). Parte del trabajo fotográfico ha sido realizado por L. Alancón y la delineación de los mapas ha corrido a cargo de J.M.Angulo (U.E.Petrología, CSIC) y A.Olías (ITGE).

Finalmente, quiero agradecer a M. Gutierrez Ambrossi, T.Medialdea y J.Riesgo su colaboración en tareas de infraestructura. Y sobre todo, a Cristina toda la paciencia y comprensión que ha tenido durante todos estos años hacia un tema del que no entendía absolutamente nada.

Este trabajo ha sido realizado en el Servicio de Infraestructura Metalogénica y Minera del Instituto Tecnológico Geominero de España y en el Departamento de Petrología de la Universidad Complutense de Madrid y ha sido en parte subvencionado con ayudas a la investigación (C.Casquet), una beca de la Dirección de Recursos Minerales del ITGE, el proyecto "Mapa Metalogénico de España, Hojas num.38 y 45" (ITGE) y el proyecto "Actividad hidrotermal tardihercínica del Sistema Central Español" de la CYCIT.

444

ANEXOS

ANEXO I

ANALISIS QUIMICOS DE ROCAS

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	65.31	66.05	70.92	71.98	71.86	72.28	72.43	72.29
Al ₂ O ₃	17.56	17.08	15.09	12.80	14.68	14.4	14.55	14.60
Fe ₂ O ₃	4.07	3.84	2.71	8.69	2.19	3.95	2.66	2.50
MnO	0.05	0.04	0.06	0.17	0.07	0.19	0.19	0.05
MgO	0.93	1.03	0.66	0.48	0.73	0.76	0.75	0.06
CaO	2.83	2.55	1.8	0.38	1.32	0.99	1.14	1.22
Na ₂ O	3.11	3.25	2.93	0.26	2.71	1.12	2.07	2.65
K ₂ O	4.78	4.78	4.75	2.68	4.36	3.87	4.52	4.46
TiO ₂	0.59	0.55	0.31	0.22	0.26	0.27	0.24	0.26
PPC	0.66	0.74	0.79	2.28	1.43	2.15	1.46	1.00
Total	99.90	99.91	100.01	99.97	99.61	99.96	99.99	99.62
P.e.	2.780	---	---	2.796	2.703	2.804	---	2.788

P	1780	1960	410	---	1130	1130	---	---
Rb	160	160	210	190	200	210	190	190
Sr	200	200	120	10	100	80	110	100
W	0	0	0	0	0	0	0	10
Sn	0	0	10	80	20	300	60	20
Cu	10	10	10	30	80	370	340	120
Zn	70	70	50	170	420	970	730	70
Pb	30	30	40	20	40	60	90	30
Zr	230	---	---	---	---	---	---	70
Nb	20	20	10	10	10	10	10	20
Ta	0	0	0	0	0	0	0	0

	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	73.30	74.02	74.50	74.38	68.68	74.02	73.12	72.05
Al ₂ O ₃	14.22	14.06	14.01	13.78	15.90	14.11	13.06	12.74
Fe ₂ O ₃	1.66	1.71	2.26	1.84	2.93	1.96	5.64	8.32
MnO	0.05	0.04	0.06	0.17	0.07	0.19	0.19	0.19
MgO	0.53	0.63	0.48	0.55	1.64	0.74	0.75	0.56
CaO	0.63	1.52	0.95	0.76	4.50	0.88	0.54	0.35
Na ₂ O	3.19	2.34	2.00	3.19	1.61	1.71	0.20	0.08
K ₂ O	4.54	4.01	4.77	4.17	2.21	4.39	3.49	3.01
TiO ₂	0.17	0.22	0.20	0.15	0.48	0.23	0.22	0.20
PPC	1.35	1.44	1.11	1.09	2.13	1.96	2.58	2.34
Total	99.80	100.00	100.32	99.99	100.21	100.07	99.86	99.79
P.e.	2.724	2.632	2.643	---	2.883	---	2.949	---

P	950	---	---	1340	---	1120	1410	1390
Rb	210	210	260	---	210	290	190	220
Sr	70	100	90	---	280	70	20	10
W	0	0	20	0	0	0	0	0
Sn	10	30	30	20	60	40	860	120
Cu	10	70	70	100	110	80	820	80
Zn	50	540	110	160	250	610	1760	220
Pb	40	70	50	30	20	50	120	10
Nb	10	20	20	20	10	20	10	10
Ta	0	0	0	0	0	0	0	0

	17	19	20	21	22	23	24	25
SiO ₂	59.92	60.15	65.38	74.50	50.62	50.71	54.98	63.70
Al ₂ O ₃	20.18	20.71	17.02	13.94	15.99	24.40	19.02	16.92
Fe ₂ O ₃	0.99	5.05	1.68	1.25	20.61	10.31	9.14	3.68
MnO	0.05	0.13	0.10	0.04	0.38	0.31	0.63	0.12
MgO	0.45	0.85	0.53	0.42	4.23	1.55	3.81	1.71
CaO	6.13	2.14	2.63	0.71	0.34	2.82	3.97	2.21
Na ₂ O	6.36	4.05	6.08	4.12	0.47	0.38	2.12	5.99
K ₂ O	2.62	4.48	3.70	3.60	1.82	4.67	1.02	1.18
TiO ₂	0.29	0.36	0.27	0.17	1.09	0.37	0.88	0.46
PPC	2.99	2.10	2.60	1.21	4.80	4.42	4.23	3.56
Total	99.98	100.01	100.00	99.90	99.96	99.94	100.02	99.70
P.e.	2.981	2.777	---	2.640	2.990	---	---	---

P	---	---	---	1270	690	---	900	1220
Rb	---	230	150	180	110	220	70	50
Sr	---	190	60	60	10	190	310	70
W	---	80	120	30	40	10	0	10
Sn	---	0	0	0	80	70	50	70
Cu	---	1670	90	30	440	120	500	50
Zn	---	190	390	70	260	70	1990	450
Pb	---	70	30	10	10	30	10	0
Zr	---	20	---	---	30	---	---	70
Nb	---	20	20	20	10	20	10	10
Ta	---	10	0	0	0	0	0	0

	26	27	28	29	30	31	32	33
SiO ₂	51.27	51.45	42.87	49.84	50.63	43.45	33.57	46.87
Al ₂ O ₃	14.74	14.30	24.75	3.11	4.13	15.16	15.12	14.62
Fe ₂ O ₃	5.68	6.08	4.15	10.21	11.81	9.54	33.53	25.11
MnO	0.17	0.20	0.17	2.78	0.89	0.89	0.68	0.57
MgO	7.25	7.98	3.07	9.45	14.92	5.73	4.44	5.18
CaO	16.38	15.60	14.48	20.93	12.90	20.84	3.59	0.77
Na ₂ O	0.55	0.40	1.38	0.03	0.15	0.98	0.08	0.03
K ₂ O	1.44	2.02	0.58	0.00	0.09	0.02	0.10	1.74
TiO ₂	0.59	0.61	1.31	0.05	0.15	0.98	0.79	0.63
PPC	1.92	1.23	3.49	1.39	4.93	3.26	6.08	4.61
Total	99.97	100.00	99.93	97.79	100.00	99.98	100.01	100.12
P.e.	---	3.185	2.832	3.514	3.690	---	3.190	3.111

P	---	540	950	---	---	---	---	1000
Rb	100	130	30	0	0	0	20	230
Sr	350	350	250	20	70	680	40	10
W	230	140	10	0	0	0	320	40
Sn	210	220	90	150	660	790	170	80
Cu	20	20	0	60	30	10	1960	390
Zn	410	350	190	2.02%	460	110	540	650
Pb	40	40	10	30	90	120	30	0
Zr	---	---	---	0	---	---	0	0
Nb	10	10	30	0	0	20	10	10
Ta	0	0	0	0	0	0	10	0

	34	35	36	37	38	39	40	41
SiO ₂	37.41	18.92	10.18	41.66	40.92	40.64	37.49	39.64
Al ₂ O ₃	27.54	2.96	1.24	21.10	1.44	18.56	22.47	21.35
Fe ₂ O ₃	21.76	2.07	1.15	10.89	0.93	3.95	14.92	13.13
MnO	0.51	0.22	0.09	0.39	0.11	0.54	0.71	0.28
MgO	0.81	23.23	8.16	6.94	24.37	3.85	3.95	2.65
CaO	0.68	21.83	45.17	8.00	18.38	12.54	16.90	16.78
Na ₂ O	0.14	0.07	0.11	0.08	0.10	0.00	0.00	0.11
K ₂ O	6.08	0.32	0.11	4.79	0.00	0.53	1.40	0.59
TiO ₂	0.30	0.11	0.01	0.81	0.17	1.21	0.64	0.71
PPC	4.78	30.01	33.69	4.48	13.41	3.61	3.16	3.71
Total	99.99	99.74	99.98	99.12	99.89	95.91	99.85	99.99
P.e.	3.106	2.926	2.823	---	---	4.001	3.350	---

P	1590	---	---	2130	---	900	2010	---
Rb	290	10	0	410	0	0	90	10
Sr	10	20	280	230	30	310	610	420
Ba	---	---	---	---	---	---	---	---
W	0	0	0	10	0	0	0	0
Sn	150	0	0	320	90	560	650	650
Cu	80	20	0	390	40	5910	2170	1690
Zn	310	70	50	390	350	1.14	330	490
Pb	10	20	10	40	20	120	130	90
Zr	---	---	---	---	---	50	40	---
Nb	20	0	0	20	0	20	10	20
Ta	0	0	0	10	0	0	20	10

	42	43	44	45	46	47	48	49
SiO ₂	45.78	44.04	59.16	70.23	73.68	70.80	60.88	62.47
Al ₂ O ₃	1.52	3.52	3.77	15.88	13.53	14.06	17.19	17.43
Fe ₂ O ₃	17.33	25.37	21.45	2.40	1.16	2.19	6.59	3.60
MnO	0.72	1.35	0.79	0.05	0.04	0.05	0.13	0.08
MgO	4.34	4.00	3.76	0.72	0.82	1.09	0.53	0.15
CaO	25.82	20.09	7.21	1.36	0.31	1.07	1.07	0.40
Na ₂ O	0.19	0.27	0.19	3.82	4.25	3.98	3.55	3.64
K ₂ O	0.08	0.09	0.16	3.95	4.27	4.61	6.01	7.90
TiO ₂	0.04	0.08	0.05	0.31	0.06	0.24	0.42	0.47
PPC	3.85	1.10	2.92	1.19	1.77	1.81	3.99	3.68
Total	99.65	99.90	99.45	99.91	99.89	99.90	100.36	99.82
P.e.	3.479	3.995	3.133	---	---	---	---	---

Rb	0	0	10	250	260	230	760	310
Sr	20	10	30	140	10	90	20	120
Ba	---	---	---	410	<100	370	490	1700
W	10	30	0	0	10	0	0	0
Sn	1530	850	280	0	30	0	270	30
Cu	0	7440	90	0	30	10	2000	10
Zn	220	770	810	60	30	40	1310	70
Pb	220	120	30	30	50	40	50	20
Zr	0	60	0	---	---	---	---	---
Nb	0	0	0	---	---	---	---	---
Ta	0	0	0	---	---	---	---	---
F	---	---	---	---	400	>1400	600	<200

	50	51	52	53	54	55	56	57
SiO ₂	65.02	74.23	75.99	1.27	13.28	14.49	13.62	12.37
Al ₂ O ₃	12.37	13.84	13.85	0.08	1.96	1.59	2.19	0.20
Fe ₂ O ₃	13.79	2.13	1.05	1.26	1.99	1.77	1.80	1.11
MnO	0.40	0.05	0.03	0.07	0.15	0.14	0.07	0.13
MgO	0.15	0.33	0.38	19.86	19.15	19.85	17.71	22.05
CaO	0.05	0.70	0.49	33.58	35.06	36.03	35.81	36.62
Na ₂ O	0.02	3.25	2.89	0.05	0.03	0.11	0.04	0.00
K ₂ O	4.40	4.37	4.41	0.00	1.11	1.04	1.02	0.08
TiO ₂	0.30	0.16	0.08	0.05	0.03	0.03	0.07	0.03
PPC	2.70	0.94	0.85	38.48	27.00	24.88	27.95	27.14
Total	99.20	100.00	100.02	99.70	99.76	99.93	100.28	99.73

P	---	---	---	---	---	---	---	---
Rb	260	280	220	0	190	180	130	10
Sr	30	50	80	120	90	100	117	110
Ba	640	172	445	<100	---	---	---	---
W	0	---	30	0	470	440	---	20
Sn	270	---	20	0	770	630	---	0
Cu	510	---	45	0	210	220	270	0
Zn	280	---	52	40	690	760	448	30
Pb	60	---	112	10	100	80	170	0
F	300	---	---	---	---	---	---	---

	58	59	60	61	62	63	64	65
SiO ₂	26.20	39.18	49.60	68.60	58.15	55.83	53.61	62.83
Al ₂ O ₃	1.82	4.27	1.81	16.06	20.85	1.41	15.65	19.09
Fe ₂ O ₃	1.43	1.86	1.83	1.00	2.15	4.10	3.39	4.45
MnO	0.13	0.14	0.21	0.02	0.08	0.17	0.09	0.03
MgO	15.41	19.02	20.24	0.75	2.58	21.75	5.78	0.44
CaO	33.58	25.71	21.88	2.04	0.85	13.21	13.18	0.12
Na ₂ O	0.03	0.04	0.07	5.85	8.25	0.42	2.18	0.08
K ₂ O	0.84	1.22	0.34	4.39	4.19	0.33	4.15	7.26
TiO ₂	0.04	0.22	0.06	0.38	0.12	0.05	0.72	0.42
PPC	20.46	8.33	5.35	0.75	2.58	2.64	1.44	4.52
Total	99.94	99.99	101.39	99.84	99.80	99.91	100.19	99.24

P	---	---	0	650	190	0	740	510
Rb	130	200	20	20	410	30	150	330
Sr	100	70	20	20	160	20	330	40
W	380	890	120	0	0	0	0	0
Sn	1010	230	180	0	0	0	0	0
Cu	60	160	0	10	20	0	20	0
Zn	490	890	420	20	60	210	50	0
Pb	140	40	80	40	10	20	20	0

	66	67	68	69	70	71	72	73
SiO ₂	48.08	46.06	40.60	43.16	39.60	47.66	39.50	51.86
Al ₂ O ₃	20.47	20.10	11.96	9.94	14.42	20.30	14.16	16.40
Fe ₂ O ₃	6.40	6.92	25.45	22.15	7.95	6.52	9.99	9.60
MnO	0.22	0.22	0.28	0.31	0.88	0.22	0.74	0.18
MgO	2.24	2.70	4.36	5.34	1.66	2.27	0.51	6.12
CaO	18.95	21.01	12.96	15.32	32.24	19.18	34.41	8.40
Na ₂ O	1.79	0.78	1.58	1.21	0.03	1.79	0.03	3.36
K ₂ O	0.17	0.10	1.83	1.43	0.02	0.20	0.04	1.33
TiO ₂	0.61	0.84	0.15	0.20	0.76	0.62	0.09	1.50
PPC	0.87	0.79	0.11	0.21	1.90	0.05	0.49	0.48
Total	99.80	99.52	99.28	99.27	99.46	99.81	99.96	99.23

P	---	650	80	110	670	840	1060
Rb	---	0	0	0	0	10	0
Sr	---	180	20	30	0	200	---
W	---	0	0	0	10	0	0
Sn	---	30	480	380	90	30	70
Cu	---	0	0	0	0	0	0
Zn	---	80	140	140	20	70	10
Pb	---	20	180	140	30	40	30

----- No analizado

0.00 Por debajo límite de detección.

Densidad en gr/cm³

- 1.- Adamellita plutón de Otero (80249) OS-136b
- 2.- Idem. OS-136a
- 3.- Adamellita granito Berrocal (80245) OS-138
- 4.- Granito cataclasítico Almadenes (12417) OS-99
- 5.- Granito protocataclasítico Almadenes (80234) OS-121
- 6.- Granito cataclasítico cloritizado Almadenes OS-114
- 7.- Granito brechoide Almadenes OS-58
- 8.- Granito protocataclasítico Almadenes (12243) OP-164
- 9.- Granito protocat. via episienitiz. Almadenes (80229) OS-126
- 10.- Granito cataclasítico. Almadenes OS-57b
- 11.- Granito infracataclasítico. Almadenes (12420) OP-180
- 12.- Episienita infracataclasítica. Almadenes (80235) OS-112
- 13.- Brecha hidráulica. Almadenes (77820) OS-20
- 14.- Idem. Almadenes (80233) OS-115
- 15.- Granito silicificado Almadenes (80232) OS-122
- 16.- Idem. Almadenes OS-133
- 17.- Episienita Almadenes. OS-59 (78541)
- 19.- Episienita infracataclasítica Almadenes (12240) OP-161
- 20.- Episienita protocataclasítica Almadenes (78794) OS-85
- 21.- Episienita silicificada Almadenes (80251) OS-111
- 22.- Dique hidrotermalizado. Las Ruinas (77276) OS-51
- 23.- Dique hidrotermalizado. Almadenes (12242) OP-163
- 24.- Dique hidrotermalizado. Almadenes (77268) OS-116
- 25.- Dique albitizado. Almadenes (78535) OS-120
- 26.- Ultramilonita Almadenes (77834) OS-135
- 27.- Idem. OS-135
- 28.- Periskarn anortítico. Almadenes (80248) OS-131
- 29.- Skarn piroxenítico miner. Almadenes (77270) OS-95

- 30.- Skarn Almadenes (77817) OS-117
- 31.- Skarn anfibolítico estéril Almadenes OP-176
- 32.- Cloritita sobre skarn (II) Almadenes (11928) OS-34
- 33.- Cloritita sobre ultramilonita (I). Almadenes OS-134
- 34.- Cloritita sobre episienita (III) Almadenes (78792) OS-113
- 35.- Mármol dolomítico Almadenes (12245) OP-166
- 36.- Mármol Almadenes (77844) OS-129
- 37.- Periskarn epidotítico Almadenes (80230) OS-118
- 38.- Skarn anfibólico deformado Almadenes (13220) OS-110
- 39.- Skarn epidota+clorita miner. Almadenes (12201) OS-132
- 40.- Skarn epidotítico Almadenes (80231) OS-119
- 41.- Skarn epidotítico con clorita Almadenes (77818) OS-15
- 42.- Skarn granatítico Almadenes (80240) OS-125
- 43.- Skarn anfibolítico miner. Almadenes (11923) OP-60
- 44.- Skarn anfibolítico Almadenes (78531) OS-123
- 45.- Granito porfídico hidroterm. plutón Navalcubilla. C-8
- 46.- Aplita plutón Navalcubilla. C-17
- 47.- Granito porfídico hidroterm. plutón Navalcubilla. C-11
- 48.- Greisen plutón Navalcubilla. C-15
- 49.- Episienita feldespática. El Berrocal. BE-10
- 50.- Cloritita sobre episienita (III) El Berrocal. BE-12
- 51.- Granito apical Carro del Diablo. CD-17
- 52.- Granito apical Carro del Diablo. CD-16
- 53.- Mármol dolomítico Carro del Diablo. CD-5
- 54.- Skarn laminar Carro del Diablo. CD-4
- 55.- Skarn laminar Carro del Diablo. CD-1
- 56.- Skarn laminar Carro del Diablo. SKL
- 57.- Skarn en venas Carro del Diablo. CD-6
- 58.- Skarn en venas Carro del Diablo. CD-3
- 59.- Skarn en venas Carro del Diablo. CD-2
- 60.- Clinopiroxeno skarn en venas Carro del Diablo. CD-23
- 61.- Leucogneis Carro del Diablo. CD-19
- 62.- Leucogneis albitizado Carro del Diablo. CD-20
- 63.- Periskarn en venas Carro del Diablo. CD-21
- 64.- Roca de silicatos cálcicos Carro del Diablo. CD-26
- 65.- Episienita Carro del Diablo. CD-33
- 66.- Gabroide El Caloco. KS-19
- 67.- Skarn milonítico El Caloco. KS-23
- 68.- Skarn pirox. y anfíbol. El Caloco. S-25
- 69.- Skarn anfibolítico con magnetita El Caloco. S-26
- 70.- Skarn granatítico El Caloco. KS-30
- 71.- Gabroide El Caloco. KS-31
- 72.- Skarn granatítico El Caloco. KS-32
- 73.- Media de dioritas. EHLERS y BLATT (1980)

ANEXO II

MOSCOWITA

Num. de oxígenos 22

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	47.62	47.16	46.82	46.09	47.89	47.14	46.73	46.10	45.48	46.26
Al ₂ O ₃	35.00	35.45	35.36	35.06	35.72	34.84	34.12	33.42	36.36	34.35
FeO	0.70	0.61	0.60	0.60	0.63	0.60	0.63	0.63	0.63	0.68
MnO	0.37	0.39	0.36	0.41	0.45	0.43	0.41	0.43	0.87	0.72
CaO	0.02	0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00	0.04	0.03	0.01
MgO	0.56	0.72	0.66	0.73	0.77	0.70	0.73	0.69	0.19	0.31
K ₂ O	9.42	9.37	9.24	9.54	9.50	9.16	9.51	9.37	9.45	10.03
TiO ₂	0.17	0.13	0.20	0.18	0.18	0.17	0.16	0.13	0.17	0.10
F	0.14	0.10	0.16	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.21
Total	95.01	94.96	95.19	95.19	95.19	94.92	94.92	95.19	95.19	94.67
Si	6.304	6.293	6.191	6.119	6.278	6.295	6.256	6.185	6.133	6.195
Al	1.700	1.750	1.810	1.880	1.720	1.710	1.740	1.820	1.970	1.810
Al ₂ O ₃	3.766	3.760	3.800	3.760	3.770	3.750	3.760	3.800	3.810	3.620
Fe ³⁺	0.195	0.211	0.204	0.223	0.195	0.235	0.249	0.496	0.213	0.243
Mn	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.017	0.001	0.004
Mg	0.072	0.077	0.070	0.081	0.087	0.085	0.083	0.283	0.071	0.253
Na	0.143	0.164	0.168	0.187	0.093	0.181	0.075	0.049	0.084	0.064
K	1.590	1.567	1.558	1.615	1.655	1.560	1.623	1.534	1.598	1.713
Ti	0.016	0.012	0.019	0.017	0.017	0.017	0.016	0.013	0.016	0.010
OH	1.942	1.929	1.934	1.936	1.980	1.975	1.979	1.933	2.000	1.869
F	0.038	0.071	0.066	0.104	0.020	0.025	0.071	0.067	0.000	0.131
SiO ₂	47.12	46.72	45.21	43.75	47.37	48.35	49.18	50.28	48.08	47.55
Al ₂ O ₃	34.10	35.49	34.71	33.36	31.40	35.02	33.71	31.70	34.60	35.64
FeO	1.99	1.79	4.26	0.41	1.73	1.58	1.87	2.44	1.51	1.12
MnO	0.03	0.04	0.05	0.00	0.11	0.06	0.05	0.09	0.01	0.00
MgO	0.91	0.70	1.30	0.45	2.29	1.13	1.31	2.24	0.94	0.48
CaO	0.03	0.04	0.02	0.09	0.00	0.05	0.05	0.06	0.05	0.02
Na ₂ O	9.33	9.03	9.29	9.38	9.10	9.28	9.09	9.03	9.11	9.44
K ₂ O	9.98	9.59	9.50	10.58	9.92	9.76	10.18	9.83	9.57	10.21
TiO ₂	0.07	0.11	0.14	0.10	0.15	0.15	0.14	0.12	0.15	0.10
F	0.17	0.10	0.16	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.21
Total	94.89	94.46	95.02	95.51	95.81	96.82	96.88	97.08	95.71	96.44
Si	6.307	6.162	6.074	6.348	6.320	6.308	6.414	6.536	6.323	6.210
Al	1.690	1.840	1.930	1.452	1.680	1.690	1.590	1.460	1.680	1.790
Al ₂ O ₃	3.680	3.740	3.970	3.724	3.260	3.670	3.600	3.390	3.690	3.700
Fe ³⁺	0.221	0.199	0.478	0.045	0.116	0.171	0.203	0.285	0.166	0.122
Mn	0.003	0.004	0.005	0.000	0.012	0.008	0.005	0.009	0.001	0.000
Mg	0.084	0.085	0.093	0.012	0.060	0.066	0.066	0.068	0.003	0.002
Na	0.085	0.085	0.075	0.096	0.025	0.070	0.022	0.007	0.028	0.111
K	1.696	1.630	1.523	1.843	1.688	1.617	1.693	1.629	1.672	1.700
Ti	0.009	0.040	0.014	0.002	0.069	0.026	0.009	0.021	0.034	0.016
OH	1.984	1.954	1.933	1.959	1.853	1.918	1.902	1.869	1.934	1.856
F	0.016	0.046	0.067	0.041	0.147	0.082	0.098	0.131	0.066	0.144

ANEXO II

IDOCRASA

Num. de cáligenos 78

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	36.90	36.66	36.53	36.67	36.33	36.56	41.42	40.84	41.34	40.10
Al ₂ O ₃	16.60	17.82	16.88	17.24	16.57	16.43	13.97	13.75	14.39	14.13
FeO	1.90	1.57	1.82	1.67	1.72	2.19	3.73	2.98	3.93	3.38
MnO	0.22	0.18	0.28	0.45	0.37	0.23	0.68	0.74	0.72	0.55
MgO	0.15	0.90	0.00	0.00	0.16	4.68	2.32	2.24	2.03	1.99
CaO	37.14	36.74	1.12	0.21	38.69	31.34	26.38	36.17	36.13	36.14
Na ₂ O	0.21	0.25	0.45	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
K ₂ O	0.09	0.12	0.09	0.13	0.11	0.09	0.10	0.10	0.00	0.05
P	0.65	1.22	1.42	1.40	1.38	1.09	0.15	1.54	0.05	1.13
Total	94.70	94.32	94.29	94.76	93.32	92.77	99.61	98.46	99.30	97.50
Si	19.51	19.36	19.38	19.34	19.44	19.42	20.88	20.72	20.93	20.57
Al	10.35	11.09	10.56	10.72	10.45	10.29	8.30	8.22	8.59	8.55
Fe ²⁺	0.84	0.69	0.81	0.74	0.77	0.97	1.57	1.26	1.66	1.45
Mn	0.05	0.08	0.13	0.20	0.17	0.10	0.29	0.32	0.31	0.24
Mg	0.08	0.45	0.00	0.00	0.08	0.12	0.61	0.58	0.53	0.50
Ca	20.98	20.70	31.17	31.03	20.87	17.97	19.57	19.70	19.63	19.87
Na	0.15	0.18	0.12	0.21	0.20	0.25	0.27	0.11	0.14	0.16
K	0.06	0.08	0.06	0.09	0.08	0.00	0.06	0.06	0.00	0.03
Ti	0.66	0.48	0.57	0.55	0.55	0.44	0.06	0.58	0.59	0.44
SiO ₂	36.60	33.88	37.84	36.43	38.24	38.22	36.94	35.79	36.56	36.24
Al ₂ O ₃	10.29	11.47	10.77	11.13	10.84	8.97	5.02	2.87	13.15	13.48
FeO	0.59	0.42	0.77	0.23	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.09	0.09	0.08	0.00	0.14	0.89	0.18	0.00	0.00	0.00
MgO	2.42	3.20	2.28	2.24	2.30	1.68	2.26	2.20	2.06	1.74
CaO	38.32	39.32	37.07	36.09	36.91	31.63	35.65	37.65	36.79	35.41
Na ₂ O	0.14	0.04	0.06	0.08	0.09	0.07	0.08	0.00	0.10	0.07
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.50	0.01	0.27	0.24	0.28	0.83	3.57	0.00	0.91	2.70
P	0.72	1.11	2.08	2.31	2.02	0.31	1.17	2.74	0.00	0.00
Total	98.24	97.06	98.94	97.16	99.01	97.50	98.03	98.10	97.66	95.95
Si	17.61	17.57	18.85	18.49	19.03	19.95	19.00	18.17	18.90	18.96
Al	12.34	11.71	10.79	11.11	10.58	9.226	8.363	10.71	10.50	10.16
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.549	0.702	0.737	0.938	0.761	3.915	2.165	1.260	1.707	1.448
Mn	0.038	0.039	0.033	0.000	0.059	0.393	0.078	0.000	0.000	0.000
Mg	2.138	1.776	1.692	1.695	1.705	1.306	1.736	1.663	1.587	1.356
Ca	20.89	21.83	19.78	19.63	19.67	17.68	19.69	20.47	20.37	19.84
Na	0.138	0.040	0.057	0.078	0.086	0.070	0.079	0.000	0.100	0.071
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	1.158	1.819	3.276	3.709	3.178	0.511	1.308	4.397	0.000	0.000
P	1.158	1.819	3.276	3.709	3.178	0.511	1.308	4.397	0.000	0.000
Anal. 1-6.-	Sharn oxidado Almadenes. 11798.									
Anal. 7-10.-	Sharn intermedio Almadenes. 12706.									
Anal. 11-12.-	Sharn intermedio Almadenes. 77287.									
Anal. 13-15.-	Sharn Cotos. 13011.									
Anal. 16-20.-	Sharn granatítico Arroyo Zancado. 79947.									

PLAGIOCLASA

Num. de oxigenos 8

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NO	44.09	43.81	43.59	62.99	62.29	69.03	46.73	46.01	46.11	47.68
SiO2	37.12	36.04	35.91	23.48	19.42	33.91	32.60	34.12	32.74	32.74
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.00	0.01	0.01	0.05	0.05	0.00	0.04	0.24	0.07	0.09
MgO	0.04	0.06	0.05	0.08	0.08	0.00	0.04	0.04	0.03	0.19
CaO	18.95	18.43	18.41	0.77	0.99	1.57	17.87	16.28	18.62	16.27
Na2O	0.84	1.03	0.79	10.03	10.61	10.86	1.55	2.63	1.95	0.54
K2O	0.08	0.08	0.17	3.16	2.42	0.30	0.02	1.15	0.06	2.19
TiO2	0.43	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.11
Total	101.6	99.59	100.6	100.6	100.0	101.2	100.3	99.03	101.2	100.5

	11	12	13	14	15
NO	47.85	47.13	49.20	49.90	48.26
SiO2	31.61	32.69	32.00	31.59	32.02
FeO	0.10	0.16	0.24	0.29	0.24
MgO	0.02	0.04	0.02	0.06	0.03
CaO	17.30	16.44	15.43	14.78	16.66
Na2O	2.16	2.08	1.59	1.94	2.21
K2O	0.37	0.38	0.46	0.45	0.43
TiO2	0.46	0.09	0.09	0.16	0.03
Total	100.25	99.19	99.19	99.40	100.9

Anal. 1-2.- Periskarn Almadenes. 77829.
Anal. 4-2.- Epistienita Almadenes. 12421.
Anal. 6.- Periskarn Carro del Diablo. S-43
Anal. 7-10.- Gabroide milonítico El Caloco. 79958
Anal. 11-15.- Gabroide El Caloco. 79960

FELDSPATO POTASICO

8 oxigenos

	1	2	3	4	5	6
SiO2	51.18	59.56	61.54	61.40	60.80	58.21
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.05	0.44	0.03	0.00	0.10	0.13
MgO	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00
CaO	0.00	0.29	0.02	0.00	0.01	0.00
Na2O	0.26	0.19	0.07	0.02	0.03	0.07
K2O	16.21	22.15	16.05	19.87	20.06	20.41
TiO2	0.00	0.13	2.93	0.73	0.84	1.24
Total	101.55	101.53	100.86	101.18	101.54	99.36

	1	2	3	4	5	6
Si	2.88	2.86	2.86	2.89	2.85	2.86
Al	1.14	1.03	1.11	1.06	1.10	1.06
Fe3+	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.01	0.26	0.07	0.08	0.12
K	0.94	1.35	0.95	1.19	1.20	1.26
Ti	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Anal. 1-2.- Periskarn Almadenes. 70440.
Anal. 3-5.- Epistienita Almadenes. 12243.
Anal. 6.- Periskarn Almadenes. 77825.

GRANATE
 Rum.de oxigenos 24

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO2	38.40	37.26	37.34	37.41	37.48	35.69	35.72	36.37	35.7	36.07
Al2O3	19.90	20.96	19.14	19.75	19.31	21.03	11.52	16.37	21.37	19.07
FeO	2.79	2.92	2.39	2.02	1.43	22.12	23.54	21.0	24.33	22.47
MnO	5.27	5.16	5.02	4.01	2.22	1.40	1.28	1.43	1.35	2.18
MgO	0.07	0.07	0.09	0.05	0.12	0.21	0.13	0.14	0.16	0.24
CaO	32.01	31.00	31.71	33.34	33.42	33.25	32.70	33.44	32.66	32.14
TiO2	0.30	0.28	0.25	0.18	0.19	0.13	0.18	0.11	0.04	0.25
Total	98.81	98.29	98.59	98.40	98.89	96.03	95.11	98.11	94.32	98.06
Si	5.961	5.908	5.985	5.987	5.987	6.063	6.132	6.037	6.145	6.102
Al	3.433	3.486	3.629	3.702	3.702	4.003	3.215	4.020	4.075	3.916
Fe3+	0.361	0.380	0.303	0.257	0.193	3.088	3.210	2.780	3.433	2.978
Fe2+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035	0.168	0.106	0.096	0.145
Mn	0.691	0.694	0.673	0.539	0.306	0.200	0.186	0.198	0.227	0.313
Mg	0.016	0.016	0.021	0.011	0.029	0.052	0.033	0.034	0.041	0.060
Ca	5.309	5.309	5.378	5.677	5.843	6.015	6.012	5.881	6.070	5.823
Ti	0.034	0.032	0.028	0.021	0.023	0.016	0.023	0.013	0.005	0.031
Pd	0.76	0.56	0.50	0.40	0.29	0.16	0.15	0.10	0.06	0.21
Pv	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
SP	11.14	11.74	11.45	9.16	5.40	3.61	3.15	3.17	1.34	5.81
Gros	80.60	80.50	81.18	85.28	41.61	11.78	4.79	22.77	0.00	10.28
Alm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.74	0.00

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO2	35.28	35.30	37.14	37.71	37.86	37.48	37.43	38.16	37.91	38.79
Al2O3	0.00	31.39	13.11	16.79	16.44	10.00	14.07	18.98	19.07	19.66
FeO	1.33	1.12	0.31	6.07	6.21	2.21	2.25	3.57	10.06	1.52
MnO	0.26	0.16	0.22	0.12	0.14	0.17	0.14	0.06	0.14	0.14
CaO	32.59	31.18	31.92	31.44	32.46	32.33	33.96	22.07	23.90	23.32
TiO2	0.10	0.06	0.53	0.32	0.14	0.28	0.08	0.00	0.11	0.00
Total	94.42	95.48	97.90	98.23	97.79	96.40	97.01	99.39	97.99	101.1
Si	6.137	5.995	5.933	5.930	5.930	6.135	6.000	6.032	6.036	6.002
Al	0.000	6.478	2.269	3.117	3.062	1.425	1.425	1.425	1.425	1.425
Fe3+	3.502	3.157	1.425	0.918	0.862	1.490	1.217	0.400	0.324	0.374
Fe2+	3.504	3.157	1.425	0.918	0.862	1.490	1.217	0.400	0.324	0.374
Mn	0.114	0.004	0.000	0.000	0.000	0.158	0.000	0.450	0.472	0.490
Mg	0.195	0.161	0.312	0.596	0.566	0.364	0.305	1.899	1.464	1.614
Ca	0.067	0.040	0.052	0.028	0.032	0.041	0.033	0.014	0.033	0.031
Ti	6.071	6.057	5.803	5.377	5.499	5.698	5.698	5.698	5.698	5.698
Pd	97.82	82.32	36.59	22.90	21.95	16.70	31.40	10.16	8.10	9.35
Pv	0.00	0.70	0.89	0.47	0.54	0.76	0.57	0.24	0.36	0.32
SP	0.00	2.79	5.34	9.11	9.61	6.71	5.25	30.97	25.01	26.92
Gros	0.00	14.19	57.17	67.52	67.90	45.84	62.79	53.10	61.30	55.00
Alm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
SiO2	36.50	37.00	36.99	38.51	38.50	36.18	36.60	35.22	38.96	37.97
Al2O3	4.21	4.92	5.23	18.99	18.70	10.68	5.30	40.20	59.18	43
FeO	21.33	20.76	20.44	5.30	5.34	15.31	21.50	26.31	2.05	2.99
MnO	0.30	1.52	2.51	6.18	4.66	1.97	1.80	0.16	0.16	6.82
MgO	34.63	34.54	32.78	33.46	33.74	33.56	32.38	32.80	35.65	32.44
CaO	0.57	0.81	0.84	0.41	0.64	0.20	0.30	0.11	0.58	0.95
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.37	99.79	99.14	101.2	101.3	98.50	98.19	95.99	98.68	99.14
Si	5.990	6.978	6.025	5.864	5.875	5.825	6.020	6.042	5.973	5.933
Al	0.814	0.937	1.004	3.409	3.384	2.077	1.027	0.999	3.721	3.389
Fe2+	0.000	0.015	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.028	0.127	0.215	0.554	0.402	0.176	0.166	0.014	0.014	0.054
Mg	6.058	6.057	5.650	5.657	5.654	5.656	5.656	5.656	6.058	5.656
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ad	78.24	74.85	72.40	15.67	17.89	52.43	72.24	97.30	5.15	10.32
Py	1.03	1.02	1.10	0.00	0.17	0.00	0.46	0.45	0.65	0.16
Sp	2.23	2.70	6.58	2.62	10.25	4.59	4.42	2.33	1.44	14.71
Gross	18.50	20.43	13.52	15.82	11.83	43.23	22.37	0.00	92.76	74.81
SiO2	38.71	38.51	37.44	37.92	37.73	38.61	37.58	37.82	35.86	36.22
Al2O3	18.55	18.55	18.55	18.05	17.55	17.02	17.47	16.56	21.49	22.81
FeO	2.94	3.11	9.01	8.67	8.44	8.71	9.65	9.14	38.87	37.01
MnO	5.87	5.96	11.58	10.75	11.40	11.71	12.49	12.03	3.15	2.63
MgO	30.00	30.70	1.47	12.00	0.13	11.52	17.33	20.21	1.12	0.98
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.31	98.90	97.46	97.05	97.02	96.84	97.18	97.15	100.6	99.83
Si	6.014	6.007	5.999	6.075	6.017	6.137	6.063	6.127	5.864	5.890
Al	3.398	3.411	3.504	3.409	3.349	3.241	3.322	3.162	4.143	4.373
Fe2+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	5.531	5.474	3.270	3.287	3.706	3.250	3.098	3.582	0.015	0.011
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ad	10.08	10.61	10.38	9.74	9.56	5.18	12.44	14.29	0.00	0.00
Py	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sp	13.62	13.75	26.78	25.73	28.12	31.23	41.96	50.45	7.44	6.40
Gross	76.30	75.64	45.37	48.27	57.16	56.34	29.37	29.81	0.60	0.55
Alm	0.00	0.00	11.49	7.83	4.35	0.00	8.13	3.23	87.33	88.87

	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
SiO2	36.14	36.50	37.86	37.24	37.64	37.00	39.37	40.12	39.70	36.33
Al2O3	20.76	20.72	22.49	22.81	22.12	20.72	19.85	20.53	19.21	19.94
FeO	37.67	36.27	36.87	37.01	37.36	36.67	0.43	0.41	1.27	38.94
MnO	3.06	2.15	3.15	2.63	3.06	2.15	0.05	0.11	0.21	0.96
MgO	34.63	34.54	32.78	33.46	33.74	33.56	32.38	32.80	35.65	32.44
CaO	0.57	0.81	0.84	0.41	0.64	0.20	0.30	0.11	0.58	0.95
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.85	98.11	100.7	100.7	100.9	98.7	99.35	100.2	99.38	99.02
Si	5.990	6.040	6.083	5.981	6.050	6.077	6.006	6.045	6.058	6.001
Al	4.056	4.042	4.260	4.319	4.182	4.012	3.576	3.647	3.456	3.883
Fe2+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.429	0.301	0.428	0.357	0.416	0.298	0.066	0.014	0.018	0.114
Mg	6.058	6.057	5.650	5.657	5.654	5.656	5.656	5.656	6.058	5.656
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ad	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Py	4.23	6.59	0.51	3.65	2.51	6.58	0.07	0.15	1.03	9.08
Sp	7.23	5.16	7.86	6.42	7.41	5.17	0.11	0.25	1.44	2.30
Gross	0.59	1.24	0.83	0.54	0.61	1.24	98.35	98.37	93.15	1.75
Alm	87.55	87.02	91.00	89.39	89.47	87.01	0.00	0.00	0.00	88.87
SiO2	36.16	36.53	36.93	37.04	36.16	36.70	36.55	36.57	35.72	36.46
Al2O3	20.56	19.74	21.06	21.41	20.75	20.56	20.86	20.13	20.55	20.15
FeO	38.45	38.52	38.52	37.86	39.02	39.60	39.63	36.32	34.85	34.31
MnO	1.56	1.86	1.25	1.83	1.05	0.95	1.79	2.88	7.61	7.91
MgO	34.63	34.54	32.78	33.46	33.74	33.56	32.38	32.80	35.65	32.44
CaO	0.57	0.81	0.84	0.41	0.64	0.20	0.30	0.11	0.58	0.95
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.26	99.24	100.0	100.4	99.22	99.38	100.6	99.12	101.6	101.8
Si	6.019	6.033	6.007	5.999	5.981	6.038	5.960	6.032	5.823	5.918
Al	4.034	4.043	4.038	4.048	4.046	3.987	4.010	3.914	3.948	3.856
Fe2+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.219	0.249	0.219	0.249	0.219	0.219	0.219	0.219	0.219	0.219
Mg	5.531	5.474	3.270	3.287	3.706	3.250	3.098	3.582	0.015	0.011
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ad	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Py	4.11	6.64	6.41	4.67	3.43	4.53	4.68	5.35	7.9	7.7
Sp	3.70	4.51	2.93	4.32	2.47	2.24	4.14	6.85	18.0	18.8
Gross	1.66	2.12	1.53	2.34	1.66	0.86	1.28	4.32	7.3	7.2
Alm	90.53	86.73	89.13	88.67	92.44	92.37	89.38	82.88	71.7	70.2

	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
SiO2	38.45	37.94	38.03	38.80	39.07	37.79	35.94	37.21	35.29	36.64
Al2O3	17.47	17.71	17.49	19.20	20.83	20.54	0.41	10.24	0.66	2.55
FeO	3.28	3.77	3.31	2.46	4.50	3.94	25.69	15.18	26.12	23.21
MnO	0.30	0.34	0.30	0.28	0.23	0.00	1.55	3.52	1.77	0.63
MgO	0.02	0.08	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.02	0.00
CaO	35.41	35.79	35.76	36.55	36.97	37.50	32.87	31.97	33.03	34.42
Total	1.96	1.98	1.98	0.92	0.34	0.00	1.58	1.69	1.67	1.00
Si	97.37	98.12	98.36	97.02	99.82	100.9	101.6	101.5	101.1	101.1
Al	6.026	5.974	6.025	5.986	5.824	5.850	5.999	5.897	5.884	6.029
Fe3+	3.228	3.261	3.227	3.491	3.660	3.703	0.000	1.912	0.120	0.494
Fe2+	0.429	0.452	0.429	0.316	0.560	0.504	3.585	2.012	3.442	3.194
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.039	0.045	0.039	0.036	0.030	0.000	0.219	0.472	0.250	0.088
Ca	5.904	5.985	5.981	6.011	6.013	6.011	0.012	0.013	0.004	0.000
Ca	5.943	5.985	5.942	6.039	5.992	5.978	5.876	5.426	5.898	6.065
Ti	0.230	0.232	0.230	0.106	0.037	0.000	0.198	0.201	0.208	0.123
Pd	10.07	10.32	10.20	6.13	7.20	6.15	96.52	51.32	95.35	86.61
SP	0.71	0.80	0.71	0.63	0.48	0.00	1.44	8.02	3.35	1.59
Gros	87.49	85.77	87.35	90.88	94.97	86.89	0.00	40.49	0.00	11.80
Blc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	0.00	0.62	0.00

	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
SiO2	34.89	35.02	35.01	35.80	34.52	35.69	35.24	35.76	35.01	35.60
Al2O3	0.02	0.05	0.03	0.01	0.00	0.02	1.38	0.10	0.62	1.26
FeO	25.75	25.87	26.58	26.30	1.58	24.28	26.57	25.27	24.81	26.61
MgO	0.02	0.02	0.00	0.03	0.05	0.08	0.02	0.02	0.03	0.01
CaO	32.61	33.03	32.79	33.28	33.02	33.81	32.95	33.03	33.23	34.01
Total	0.98	0.78	0.00	0.74	0.38	1.00	0.72	0.64	0.89	0.87
Total	98.16	98.19	98.23	100.27	98.24	101.75	98.81	99.06	99.15	99.99
Si	6.003	6.024	6.033	6.030	6.009	5.950	5.968	6.078	5.955	5.980
Al	0.004	0.010	0.006	0.001	0.000	0.003	0.395	0.020	0.124	0.249
Fe3+	3.737	3.678	3.842	3.755	3.828	3.710	3.482	3.701	3.694	3.486
Fe2+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.109	0.120	0.099	0.096	0.115	0.223	0.082	0.085	0.073	0.092
Ca	6.009	6.095	6.051	6.003	6.035	6.036	5.976	6.012	6.053	6.119
Ti	0.126	0.100	0.000	0.093	0.049	0.125	0.091	0.081	0.113	0.109
Ad	98.75	98.55	98.92	98.96	99.53	97.58	89.81	98.86	96.75	93.33
Py	0.09	0.09	0.00	0.03	0.00	0.08	0.09	0.09	0.12	0.04
SP	0.02	0.18	0.15	0.00	0.00	0.00	1.43	0.45	1.27	1.64
Gros	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.68	0.00	1.85	4.39
Blc	1.14	1.18	0.93	1.01	0.47	2.35	0.00	0.61	0.00	0.00

Anal.1-4.-	Skarn Intermedio Almadenes. 12416.
Anal.5-7-9-13-14-17.-	Skarn piroxenítico Almadenes. 77270
Anal.8.-	Skarn andradítico Almadenes. 12424.
Anal.18-24.-	Skarn espessartítico Almadenes. 77289.
Anal.25-43-49.-	Skarn andradítico Almadenes. 12424.
Anal.44-47.-	Skarn piroxenítico Almadenes. 77270.
Anal.16-24.-	Skarn intermedio Almadenes. 12416.
Anal.50-52.-	Skarn espessartítico Almadenes. 12416.
Anal.53-58.-	Skarn espessartítico Almadenes. 77288.
Anal.59-66.-	Greisen Almadenes. 77865.
Anal.67-69.-	Mármol Almadenes. 77295.
Anal.70-78.-	Epislénita La Zartuola 70-73 son zonación borde-núcleo
Anal.79-80.-	Greisen Almadenes. 77827
Anal.81-86.-	Skarn Artífuelo. 51938
Anal.87-101.-	Skarn Mondalizes. 12284.
Anal.102-111.-	Skarn granatítico Arroyo Zancado. 79947
Anal.112-114.-	Falsonskarn microlitizado Arroyo Zancado. 79955

	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
SiO2	35.63	36.11	36.03	37.49	36.82	37.68	38.06	38.45	38.23	38.46
Al2O3	3.02	2.37	2.07	19.05	10.53	15.44	15.73	14.70	15.16	15.13
FeO	23.55	24.02	24.37	5.70	15.89	6.73	6.18	6.59	6.52	6.53
MnO	0.62	0.36	0.34	0.89	0.41	1.19	1.14	1.00	1.05	0.70
MgO	0.00	0.26	0.35	0.41	0.11	0.11	0.10	0.10	0.45	0.29
CaO	33.69	33.44	33.56	34.40	33.86	35.74	35.68	35.64	35.21	35.59
Total	0.59	0.68	0.95	1.70	0.96	0.83	1.40	1.00	0.83	0.87
Total	93.77	97.35	97.34	100.1	99.81	98.33	98.26	98.49	98.10	97.84
Si	5.952	6.012	5.995	5.705	5.797	5.900	5.948	5.992	5.978	6.032
Al	0.594	0.465	0.406	3.561	1.954	2.850	2.898	2.700	2.795	2.798
Fe3+	3.290	3.344	3.331	0.725	2.082	0.881	0.807	0.858	0.852	0.855
Fe2+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.087	0.050	0.047	0.114	0.054	0.157	0.150	0.131	0.139	0.092
Mg	0.000	0.064	0.150	0.079	0.096	0.025	0.025	0.023	0.105	0.068
Ca	6.027	5.963	5.980	5.606	5.709	5.933	5.871	5.849	5.877	5.869
F	0.074	0.085	0.086	0.108	0.201	0.113	0.388	0.482	0.384	0.235
Ad	84.71	87.79	89.31	17.13	52.50	23.61	21.78	24.11	23.36	23.41
Py	0.00	1.12	2.63	1.36	1.64	0.45	0.45	0.43	1.92	1.24
SP	1.49	0.88	0.83	1.97	0.92	2.81	2.70	2.45	2.54	1.68
Gros	13.80	10.21	7.23	77.92	43.88	73.13	75.07	73.00	72.18	73.67

	111	112	113	114
SiO2	38.60	37.79	38.54	37.74
Al2O3	12.82	10.65	11.12	11.30
FeO	1.13	0.96	1.06	1.17
MgO	35.72	0.25	0.24	0.31
CaO	0.00	34.17	33.08	33.59
TiO2	0.80	1.38	1.40	1.25
F	1.15	0.40	0.53	0.05
Total	97.61	98.63	98.15	98.80
Si	5.499	5.849	5.781	5.931
Al	2.862	2.533	2.458	2.480
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.136	0.127	0.141	0.155
Mn	7.580	0.059	0.056	0.073
Ca	0.000	5.755	5.589	5.653
Ti	0.085	0.163	0.166	0.147
F	0.518	0.200	0.264	0.024
Ad	0.00	34.06	37.95	37.85
Py	88.63	1.00	0.97	1.24
SP	0.00	2.14	2.44	2.54
Gros	0.00	1.32	58.38	58.40
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00
Kbn	8.36	0.00	0.00	0.00
Cal	3.02	0.00	0.00	0.00

CLINOPIROXENO
Num. de oxigenos 6

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO2	48.1	50.2	51.7	52.0	51.5	50.6	49.7	49.5	50.18	49.82
Al2O3	0.32	0.66	0.03	0.00	0.03	0.12	0.11	0.35	0.16	0.59
FeO	23.55	10.36	7.43	5.93	5.85	17.09	19.05	13.98	14.81	15.59
MnO	3.58	7.08	8.86	9.87	9.87	5.04	5.76	9.41	5.08	8.86
MgO	0.67	6.27	6.63	8.89	8.78	3.89	2.53	2.89	5.26	2.87
CaO	23.06	24.08	24.05	24.45	24.14	22.83	22.41	23.16	23.14	23.05
Na2O	0.11	0.06	0.02	0.03	0.00	0.11	0.00	0.05	0.00	0.02
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO2	0.00	0.03	0.00	0.00	0.06	0.30	0.72	0.12	0.00	0.00
Total	98.70	98.04	100.3	101.3	100.2	100.2	98.89	99.41	98.82	100.3
Si	2.007	2.015	2.007	1.982	1.981	1.994	2.020	1.996	2.003	0.002
Al	0.000	0.002	0.000	0.002	0.001	0.005	0.005	0.015	0.009	0.000
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.036	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.811	0.342	0.248	0.147	0.152	0.568	0.612	0.471	0.494	0.523
Mn	0.113	0.238	0.358	0.316	0.322	0.159	0.179	0.327	0.171	0.301
Mg	1.013	1.006	0.998	0.998	0.997	0.972	0.974	0.959	0.958	0.941
Ca	0.008	0.008	0.001	0.002	0.000	0.008	0.000	0.003	0.000	0.001
Na	0.000	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.003	0.006	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.026	0.006	0.003	0.004	0.002
Xhd	84.1	35.9	24.5	15.1	15.5	58.7	63.6	48.5	50.5	52.5
Xjo	11.7	25.0	36.3	32.8	32.9	17.4	20.5	33.6	17.5	30.2
Xdi	4.1	39.0	39.1	52.0	51.5	23.7	15.8	17.8	31.9	17.1

	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90		101	102	103	
SiO2	49.12	49.85	52.11	52.43	51.19	50.03	50.12	50.70	50.69	50.56		SiO2	55.02	52.46	52.84
Al2O3	1.23	1.89	1.85	0.37	1.22	1.93	0.84	1.93	3.12	2.47		Al2O3	0.21	0.39	0.11
FeO	20.30	10.85	10.65	9.37	12.35	15.13	12.66	8.30	8.23	10.18		FeO	0.63	9.43	1.37
MnO	1.20	0.38	0.47	0.34	0.67	0.42	0.52	0.34	0.27	0.30		MnO	0.00	0.00	0.00
MgO	3.24	11.22	11.05	14.17	11.47	9.86	11.93	13.12	12.53	11.92		MgO	17.84	12.42	18.47
CaO	23.27	21.09	23.43	22.92	21.55	20.89	22.07	24.30	23.56	22.69		CaO	25.22	25.37	21.74
K2O	0.07	0.09	0.23	0.02	0.04	0.12	0.02	0.05	0.03	0.06		K2O	0.00	0.00	0.00
TI02	0.86	0.10	0.12	0.06	0.00	0.04	0.03	0.00	0.09	0.03		TI02	0.00	0.00	0.00
Total	99.51	98.45	100.11	99.21	98.89	98.49	98.11	99.37	98.77	98.12		Total	98.94	100.1	96.58
Si	1.968	1.928	1.966	1.979	1.973	1.951	1.951	1.921	1.919	1.937		Si	2.006	1.976	1.981
Al	0.058	0.086	0.082	0.016	0.055	0.088	0.038	0.086	0.139	0.111		Al	0.009	0.017	0.004
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		Fe3+	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.680	0.350	0.335	0.295	0.396	0.433	0.412	0.262	0.260	0.326		Fe2+	0.019	0.297	0.042
Mn	0.040	0.012	0.015	0.015	0.021	0.013	0.017	0.017	0.010	0.008		Mn	0.000	0.000	0.000
Mg	0.193	0.646	0.621	0.796	0.656	0.573	0.686	0.740	0.706	0.680		Mg	0.958	0.697	1.031
Ca	1.007	0.994	0.955	0.906	0.894	0.872	0.920	1.010	0.955	0.931		Ca	0.984	1.023	0.953
Na	0.005	0.006	0.016	0.001	0.002	0.009	0.001	0.001	0.000	0.004		Na	0.000	0.005	0.003
K	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.004	0.001		K	0.000	0.000	0.000
TI	0.025	0.002	0.003	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.006	0.003		TI	0.000	0.000	0.000
Xhd	74.40	34.70	34.50	26.70	36.90	45.60	36.90	25.80	26.60	32.10		Xhd	1.90	29.80	3.90
Xjo	4.30	1.10	1.50	0.90	1.90	1.20	1.50	0.90	0.80	0.80		Xjo	0.00	0.00	0.00
Xdi	21.10	64.00	63.90	72.20	61.10	53.10	61.50	73.10	72.40	66.90		Xdi	98.00	70.10	96.00
Anal.1.-	Skarn andradítico Almadenes. 12424.											Anal.1.-	Skarn andradítico Almadenes. 12424.		
Anal.2.-	Skarn piroxenítico mineralizado Almadenes. 77270.											Anal.2.-	Skarn piroxenítico mineralizado Almadenes. 77270.		
Anal.17.-	Skarn piroxenítico estéril Almadenes. 12416.											Anal.17.-	Skarn piroxenítico estéril Almadenes. 12416.		
Anal.19.-	Skarn intermedio Almadenes. 11798.											Anal.19.-	Skarn intermedio Almadenes. 11798.		
Anal.23.-	Skarn piroxenítico estéril Almadenes. 12416.											Anal.23.-	Skarn piroxenítico estéril Almadenes. 12416.		
Anal.25.-	Skarn piroxenítico mineralizado Almadenes. 77270.											Anal.25.-	Skarn piroxenítico mineralizado Almadenes. 77270.		
Anal.28.-	Skarn intermedio Almadenes. 70424.											Anal.28.-	Skarn intermedio Almadenes. 70424.		
Anal.40.-	Skarn intermedio Almadenes. 12424.											Anal.40.-	Skarn intermedio Almadenes. 12424.		
Anal.49.-	Skarn Almadenes. 77289.											Anal.49.-	Skarn Almadenes. 77289.		
Anal.51.-	Skarn clinopiroxenítico Revenga. 13306											Anal.51.-	Skarn clinopiroxenítico Revenga. 13306		
Anal.51.-	Skarn Cotos. 13011											Anal.51.-	Skarn Cotos. 13011		
Anal.63.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 13014											Anal.63.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 13014		
Anal.72.-	Skarn granatopiroxenítico Arroyo Zancado. 79963											Anal.72.-	Skarn granatopiroxenítico Arroyo Zancado. 79963		
Anal.75.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 79960											Anal.75.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 79960		
Anal.82.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 79958											Anal.82.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 79958		
Anal.84.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 13014											Anal.84.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 13014		
Anal.88.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 79955											Anal.88.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 79955		
Anal.92.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 11932											Anal.92.-	Skarn piroxenítico Arroyo Zancado. 11932		
Anal.101.-	Skarn en venas Carro del Diablo. 67566											Anal.101.-	Skarn en venas Carro del Diablo. 67566		
Anal.102.-	Skarn Artífual. 51938											Anal.102.-	Skarn Artífual. 51938		
Anal.103.-	Skarn Píjaros. 71346											Anal.103.-	Skarn Píjaros. 71346		
Anal.104.-	Perlskarn Carro del Diablo. S-44											Anal.104.-	Perlskarn Carro del Diablo. S-44		

ERIDOTA
Num.de oxigenos 25

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO2	37.85	38.13	39.31	38.74	38.72	37.15	37.66	37.90	38.00	38.81
Al2O3	24.97	26.37	26.23	25.97	27.07	26.31	26.78	26.65	28.33	26.45
FeO	11.34	9.18	7.51	9.68	8.01	7.98	8.50	7.69	5.97	8.76
MnO	-0.34	0.00	0.34	0.12	0.30	0.55	1.17	0.32	0.00	
MgO	21.25	20.97	20.11	21.27	21.56	21.91	21.43	21.66	21.88	21.73
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.06	0.00	0.00	0.12	0.13
Total	98.02	97.90	96.62	98.56	97.54	96.45	97.34	96.14	97.67	98.01
Si	5.928	5.939	6.035	5.997	6.032	6.003	5.990	5.998	6.005	6.030
Al	4.621	4.879	4.871	4.739	4.971	4.880	4.892	4.972	5.169	4.845
Fe3+	1.485	1.195	0.989	1.251	1.040	1.010	1.100	1.017	0.772	1.136
Mn	0.045	0.000	0.036	0.044	0.015	0.119	0.085	0.156	0.041	0.000
Mg	0.039	0.023	0.021	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.019
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.013	0.015
ps	24	20	17	21	17	17	17	18	17	13
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO2	38.55	38.31	38.66	37.65	37.81	37.72	37.83	39.07	38.03	38.39
Al2O3	25.72	27.04	27.93	23.43	26.68	24.39	24.23	29.51	28.97	27.50
FeO	8.59	7.83	7.93	12.51	8.46	9.83	11.13	5.84	6.82	8.63
MnO	0.20	0.00	0.00	0.51	0.69	0.95	0.15	0.50	0.59	0.10
MgO	21.19	21.00	21.98	23.18	23.48	23.27	22.18	21.24	21.66	21.44
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.09	0.03	0.11	0.00	0.99	0.16	0.00	0.03	0.16	0.03
Total	97.40	97.38	98.85	97.33	95.88	96.54	96.75	97.73	95.97	97.31
Si	6.050	5.979	5.938	5.967	5.902	5.997	6.012	6.021	5.959	5.978
Al	4.760	4.975	5.058	4.378	4.836	4.571	4.540	5.361	5.352	5.048
Fe3+	1.104	1.021	1.018	1.656	1.104	1.306	1.414	0.735	0.781	1.011
Fe2+	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.014	0.016	0.020	0.018	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
Mg	4.017	4.020	3.945	3.929	3.925	3.962	3.775	3.835	3.803	3.909
Ca	0.010	0.003	0.012	0.000	0.110	0.116	0.000	0.003	0.018	0.030
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ps	19	17	17	27	19	22	24	12	13	17

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO2	38.58	38.04	38.58	37.93	37.25	37.45	37.14	36.60	37.37	38.62
Al2O3	30.21	27.14	27.77	27.10	21.05	25.88	26.13	23.04	26.81	27.62
FeO	4.72	5.56	5.71	12.94	13.63	9.05	9.27	10.93	10.13	7.98
MnO	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	21.97	21.98	21.42	21.66	21.45	21.38	22.56	21.17	21.10	22.90
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.24	0.13	0.43	0.65	0.44	0.53	0.46	0.29	0.20	0.41
Total	97.15	94.90	96.05	97.87	96.22	96.34	95.59	94.07	96.62	96.75
Si	5.971	6.058	6.071	6.003	6.005	5.928	5.930	5.983	5.889	6.025
Al	5.512	5.086	5.152	4.124	4.000	4.830	4.922	4.440	4.981	5.080
Fe3+	0.608	0.740	0.749	1.710	1.837	1.198	1.236	1.493	1.201	0.936
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.037	0.015	0.050	0.077	0.053	0.061	0.055	0.035	0.023	0.048
ps	10	13	13	29	31	17	20	25	19	15

	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
SiO2	36.86	36.37	37.99	37.15	36.86	37.79	37.59	38.21	37.31	37.31
Al2O3	24.88	25.01	26.08	25.99	26.07	25.59	25.10	35.59	26.86	27.94
FeO	9.67	9.65	9.34	8.01	8.09	8.94	10.97	8.06	9.06	7.32
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	1.15	1.08	0.40	0.41	0.92
MgO	21.04	21.09	21.40	21.95	22.51	22.94	22.40	22.64	22.13	23.15
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.13	0.32	0.26	0.18	0.24	1.22	1.25	1.31	1.28	1.22
Total	94.59	94.66	96.46	94.28	94.02	97.51	97.73	96.07	97.25	97.61
Si	5.958	5.910	5.991	5.995	5.963	5.930	5.997	5.919	5.848	5.817
Al	4.741	4.785	4.844	4.944	4.972	4.734	4.642	4.799	4.963	5.136
Fe3+	1.305	1.303	1.109	1.078	1.082	1.056	1.294	0.964	1.068	0.829
Fe2+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.002	0.004	0.031	0.000	0.016	0.133	0.102	0.158	0.095	0.088
Ca	3.988	3.996	3.969	3.966	3.900	3.855	3.763	3.857	3.715	3.866
Ti	0.015	0.038	0.031	0.021	0.029	0.145	0.147	0.157	0.152	0.145
ps	22	22	22	19	18	18	18	22	17	18

SiO2	38.61	37.57	37.88	37.31	37.88	36.32	38.24	35.92	36.18	37.27	70
Al2O3	30.54	23.80	23.68	21.97	21.20	21.90	21.03	21.34	20.84	21.26	69
FeO	5.64	9.76	10.04	18.16	18.37	18.51	21.53	19.67	19.37	14.30	68
MnO	0.16	0.64	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	67
MgO	0.00	0.86	0.59	0.29	0.30	0.40	1.06	0.56	0.39	0.00	66
CaO	23.28	22.37	23.65	21.91	22.94	21.00	20.03	20.89	20.41	23.12	65
TiO2	0.11	0.13	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	64
Total	98.31	98.35	98.38	97.83	98.35	96.45	99.81	96.57	95.38	95.60	63
Si	5.914	6.033	6.012	5.909	5.951	5.836	5.934	5.787	5.887	5.922	62
Al	5.515	4.506	4.427	4.102	4.266	4.149	4.847	4.053	4.397	4.983	61
Fe3+	0.720	1.310	1.332	2.164	2.171	2.238	2.515	2.384	2.371	1.900	60
Mn	0.000	0.087	0.133	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.119	59
Mg	0.000	0.205	0.139	0.068	0.070	0.095	0.245	0.134	0.094	0.000	58
Ca	3.819	3.847	4.020	3.716	3.859	3.614	3.329	3.604	3.556	3.936	57
Ti	0.012	0.015	0.007	0.001	0.011	0.016	0.008	0.010	0.007	0.012	56
ps	12	23	23	33	337	337	337	337	337	337	55
SiO2	37.00	36.24	37.49	37.40	37.12	37.45	37.59	37.38	44.32	39.73	80
Al2O3	21.98	23.45	21.88	21.99	21.70	21.90	20.75	20.97	24.72	29.39	79
FeO	12.59	11.89	12.79	12.85	12.70	12.99	13.95	13.32	0.00	6.07	78
MnO	1.06	1.24	0.92	0.46	0.00	1.44	0.47	0.50	0.00	0.00	77
MgO	0.02	0.05	0.00	0.05	0.00	0.11	0.00	0.05	0.00	0.04	76
CaO	22.57	21.77	23.04	23.54	23.45	22.91	23.58	23.04	28.43	23.52	75
TiO2	1.24	1.17	1.13	0.33	0.00	0.40	0.16	0.00	0.00	0.00	74
Total	97.94	98.12	98.15	98.11	98.30	98.64	98.56	96.74	97.49	95.45	73
Si	5.940	5.804	5.971	5.991	6.040	5.985	6.024	6.080	6.805	6.045	72
Al	4.160	4.428	4.108	4.153	4.126	4.126	3.920	4.021	4.475	5.272	71
Fe3+	1.690	1.592	1.703	1.721	1.728	1.735	1.870	1.811	0.000	0.771	70
Mn	0.144	0.168	0.124	0.062	0.000	0.194	0.063	0.068	0.000	0.000	69
Mg	0.004	0.011	0.000	0.011	0.000	0.026	0.000	0.012	0.000	0.009	68
Ca	3.880	3.908	3.930	4.039	4.086	3.921	4.047	4.032	4.678	3.837	67
Ti	1.195	1.137	1.144	0.446	0.000	0.479	0.100	0.000	0.000	0.000	66
ps	25	26	29	29	30	32	31	30	0	13	65
SiO2	39.01	39.01	39.01	39.01	39.01	39.01	39.01	39.01	39.01	39.01	81
Al2O3	29.07	29.07	29.07	29.07	29.07	29.07	29.07	29.07	29.07	29.07	80
FeO	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	79
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	78
MgO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	77
CaO	23.71	23.71	23.71	23.71	23.71	23.71	23.71	23.71	23.71	23.71	76
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	75
Total	98.13	98.13	98.13	98.13	98.13	98.13	98.13	98.13	98.13	98.13	74
Si	6.009	6.009	6.009	6.009	6.009	6.009	6.009	6.009	6.009	6.009	73
Al	5.279	5.279	5.279	5.279	5.279	5.279	5.279	5.279	5.279	5.279	72
Fe3+	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	71
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	70
Mg	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	69
Ca	3.911	3.911	3.911	3.911	3.911	3.911	3.911	3.911	3.911	3.911	68
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	67
ps	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	66

Anal. 1-4.- Skarn epessartifico Almadenes. 77288.
 Anal. 5-13.- Skarn epidotítico con clorita miner Almadenes. 12201.
 Anal. 14-23.- Skarn epidotítico Almadenes. 12415.
 Anal. 18-23.- Skarn biotítico Almadenes. 11927.
 Anal. 24-25.- Skarn oxidante Almadenes. 12706.
 Anal. 26-27.- Skarn epidotítico con clorita Almadenes. 77819.
 Anal. 27-35.- Skarn epidotítico con clorita Almadenes. 77818.
 Anal. 36-50.- Skarn epidotítico con clorita Almadenes. 77813.
 Anal. 51-58.- Skarn epidotítico con clorita Almadenes. 70424.
 Anal. 59-60.- Periskarn Almadenes. 70440.
 Anal. 61-63.- Periskarn Almadenes. 70424.
 Anal. 64-69.- Skarn oxidado Almadenes. P-4421
 Anal. 70-78.- Skarn Hondallizas. 11284.
 Anal. 79.- Skarn en venas Carro del Diabolo. 73466
 Anal. 80-81.- Skarn Pajaros. 71346

BIOTITA-FLOPORITA
Num. de oxigenos 22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO2	39.34	40.71	36.37	39.31	40.73	36.18	39.28	40.12	37.50
Al2O3	11.80	10.57	16.19	15.84	11.68	10.30	15.89	10.00	9.82
FeO	19.84	19.13	10.33	12.03	15.76	19.51	9.76	19.39	18.60
MnO	0.68	0.75	0.28	0.24	0.25	0.70	0.15	0.50	0.64
MgO	13.54	13.41	0.27	18.74	1.56	5.51	0.27	6.29	21.41
CaO	0.03	0.24	0.14	0.29	0.11	0.12	0.07	0.14	0.17
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	8.40	8.40	9.79	9.59	8.45	8.49	9.72	8.46	10.01
Total	96.63	96.47	96.31	95.23	95.17	96.29	94.44	93.15	93.28

Si	5.905	6.094	5.331	5.395	6.007	6.121	5.348	6.120	6.197
AlIV	2.095	1.865	2.669	2.665	1.993	1.839	2.652	1.837	1.788
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	2.489	2.394	1.145	1.494	2.524	2.451	1.143	2.325	2.401
Mn	0.086	0.095	0.034	0.030	0.071	0.089	0.018	0.065	0.083
Mg	3.497	3.525	4.560	4.160	3.337	3.450	4.584	3.407	3.419
Ca	0.056	0.073	0.064	0.069	0.049	0.085	0.058	0.051	0.064
Na	0.026	0.069	0.039	0.083	0.032	0.034	0.020	0.042	0.050
K	1.608	1.603	1.800	1.814	1.724	1.637	1.832	1.681	1.611
Total	96.63	96.47	96.31	95.23	95.17	96.29	94.44	93.15	93.28

Si	5.905	6.094	5.331	5.395	6.007	6.121	5.348	6.120	6.197
AlIV	2.095	1.865	2.669	2.665	1.993	1.839	2.652	1.837	1.788
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	2.489	2.394	1.145	1.494	2.524	2.451	1.143	2.325	2.401
Mn	0.086	0.095	0.034	0.030	0.071	0.089	0.018	0.065	0.083
Mg	3.497	3.525	4.560	4.160	3.337	3.450	4.584	3.407	3.419
Ca	0.056	0.073	0.064	0.069	0.049	0.085	0.058	0.051	0.064
Na	0.026	0.069	0.039	0.083	0.032	0.034	0.020	0.042	0.050
K	1.608	1.603	1.800	1.814	1.724	1.637	1.832	1.681	1.611
Total	96.63	96.47	96.31	95.23	95.17	96.29	94.44	93.15	93.28

Si	5.905	6.094	5.331	5.395	6.007	6.121	5.348	6.120	6.197
AlIV	2.095	1.865	2.669	2.665	1.993	1.839	2.652	1.837	1.788
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	2.489	2.394	1.145	1.494	2.524	2.451	1.143	2.325	2.401
Mn	0.086	0.095	0.034	0.030	0.071	0.089	0.018	0.065	0.083
Mg	3.497	3.525	4.560	4.160	3.337	3.450	4.584	3.407	3.419
Ca	0.056	0.073	0.064	0.069	0.049	0.085	0.058	0.051	0.064
Na	0.026	0.069	0.039	0.083	0.032	0.034	0.020	0.042	0.050
K	1.608	1.603	1.800	1.814	1.724	1.637	1.832	1.681	1.611
Total	96.63	96.47	96.31	95.23	95.17	96.29	94.44	93.15	93.28

Si	5.905	6.094	5.331	5.395	6.007	6.121	5.348	6.120	6.197
AlIV	2.095	1.865	2.669	2.665	1.993	1.839	2.652	1.837	1.788
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	2.489	2.394	1.145	1.494	2.524	2.451	1.143	2.325	2.401
Mn	0.086	0.095	0.034	0.030	0.071	0.089	0.018	0.065	0.083
Mg	3.497	3.525	4.560	4.160	3.337	3.450	4.584	3.407	3.419
Ca	0.056	0.073	0.064	0.069	0.049	0.085	0.058	0.051	0.064
Na	0.026	0.069	0.039	0.083	0.032	0.034	0.020	0.042	0.050
K	1.608	1.603	1.800	1.814	1.724	1.637	1.832	1.681	1.611
Total	96.63	96.47	96.31	95.23	95.17	96.29	94.44	93.15	93.28

Si	5.905	6.094	5.331	5.395	6.007	6.121	5.348	6.120	6.197
AlIV	2.095	1.865	2.669	2.665	1.993	1.839	2.652	1.837	1.788
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	2.489	2.394	1.145	1.494	2.524	2.451	1.143	2.325	2.401
Mn	0.086	0.095	0.034	0.030	0.071	0.089	0.018	0.065	0.083
Mg	3.497	3.525	4.560	4.160	3.337	3.450	4.584	3.407	3.419
Ca	0.056	0.073	0.064	0.069	0.049	0.085	0.058	0.051	0.064
Na	0.026	0.069	0.039	0.083	0.032	0.034	0.020	0.042	0.050
K	1.608	1.603	1.800	1.814	1.724	1.637	1.832	1.681	1.611
Total	96.63	96.47	96.31	95.23	95.17	96.29	94.44	93.15	93.28

Si	5.905	6.094	5.331	5.395	6.007	6.121	5.348	6.120	6.197
AlIV	2.095	1.865	2.669	2.665	1.993	1.839	2.652	1.837	1.788
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	2.489	2.394	1.145	1.494	2.524	2.451	1.143	2.325	2.401
Mn	0.086	0.095	0.034	0.030	0.071	0.089	0.018	0.065	0.083
Mg	3.497	3.525	4.560	4.160	3.337	3.450	4.584	3.407	3.419
Ca	0.056	0.073	0.064	0.069	0.049	0.085	0.058	0.051	0.064
Na	0.026	0.069	0.039	0.083	0.032	0.034	0.020	0.042	0.050
K	1.608	1.603	1.800	1.814	1.724	1.637	1.832	1.681	1.611
Total	96.63	96.47	96.31	95.23	95.17	96.29	94.44	93.15	93.28

Si	5.905	6.094	5.331	5.395	6.007	6.121	5.348	6.120	6.197
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

SiO2	39.35	43.13	38.32	37.40	38.69	41.25	37.51	35.93	37.88
Al2O3	34.32	30.55	16.73	16.32	16.56	11.38	15.64	14.26	16.28
FeO	8.20	7.26	8.81	11.66	8.98	18.78	21.71	23.47	10.59
MnO	0.26	0.32	0.20	0.39	0.25	0.45	0.65	0.48	0.16
MgO	0.22	0.29	19.34	16.62	17.41	13.71	11.61	9.36	17.85
CaO	0.08	0.28	0.15	0.18	0.18	0.18	0.15	0.15	0.16
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	10.97	11.59	10.65	10.53	10.65	9.46	9.72	9.07	10.38
Total	97.12	96.14	97.14	95.40	95.77	97.38	99.50	95.09	95.11

Si	5.460	5.970	5.410	5.400	5.570	6.030	5.500	5.450	5.340
AlIV	2.540	2.030	2.590	2.540	2.570	1.950	2.500	2.400	2.570
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.950	0.840	1.040	1.420	1.070	2.290	2.470	2.660	1.400
Mn	0.030	0.040	0.020	0.050	0.030	0.060	0.080	0.060	0.020
Mg	0.660	0.490	4.070	3.610	3.710	2.980	2.530	2.170	3.820
Ca	0.060	0.000	0.010	0.000	0.010	0.020	0.10	0.020	0.000
Na	0.280	0.100	0.040	0.040	0.030	0.010	0.020	0.050	0.020
K	1.930	2.050	1.920	1.960	1.940	1.760	1.820	1.800	1.900
Total	97.12	96.14	97.14	95.40	95.77	97.38	99.50	95.09	95.11

SiO2	38.97	37.18	36.84	36.58	37.66	36.57	35.78	35.71	35.39
Al2O3	17.79	15.64	15.88	15.94	15.43	15.69	16.09	15.92	15.73
FeO	1.17	12.12	12.59	12.34	12.22	15.57	14.28	13.10	13.34
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	23.51	19.35	18.95	18.32	19.62	17.33	17.64	18.08	17.53
CaO	0.06	0.00	0.01	0.03	0.07	0.06	0.00	0.00	0.00
Na2O	12.17	0.00	0.12	0.21	0.18	0.15	0.15	0.15	0.15
K2O	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16
Total	95.61	97.15	97.11	96.26	98.06	97.92	96.33	95.59	95.27

Si	5.450	5.459	5.430	5.438	5.482	5.421	5.361	5.371	5.354
AlIV	2.510	2.541	2.570	2.562	2.518	2.579	2.639	2.629	2.646
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.130	1.487	1.551	1.533	1.487	1.923	1.786	1.647	1.887
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.010	0.000	0.004	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.050	0.000	0.034	0.020	0.022	0.040	0.043	0.046	0.052
Na	2.300	2.261	2.278	2.318	2.266	2.268	2.243	2.286	2.297
Total	95.61	97.15	97.11	96.26	98.06	97.92	96.33	95.59	95.27

Si	5.450	5.459	5.430	5.438	5.482	5.421	5.361	5.371	5.354
AlIV	2.510	2.541	2.570	2.562	2.518	2.579	2.639	2.629	2.646
AlVI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.130	1.487	1.551	1.533	1.487	1.923	1.786	1.647	1.887
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.010	0.000	0.004	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.050	0.000	0.034	0.020	0.022	0.040	0.043	0.046	0.052
Na	2.300	2.261	2.278	2.318	2.266	2.268	2.243	2.286	2.297
Total	95.61	97.15	97.11	96.26	98.06	97.9			

PRENNITA										
Num.de oxigenos 11										
	1	2	3	4	5	6	7	8		
SiO ₂	43.27	43.64	43.61	43.54	43.65	43.55	43.77	42.88		
Al ₂ O ₃	23.12	22.22	22.68	23.98	24.68	24.11	24.18	26.55		
FeO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00		
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
MgO	0.02	0.00	0.06	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00		
CaO	27.46	27.22	27.55	26.67	26.25	26.11	27.98	26.25		
Na ₂ O	0.03	0.06	0.09	0.02	0.12	0.14	0.02	0.06		
K ₂ O	0.10	0.10	0.12	0.08	0.00	0.11	0.12	0.07		
TiO ₂	0.69	1.86	0.89	0.95	0.67	0.83	1.00	0.62		
Total	95.02	96.01	94.79	95.77	95.46	95.05	97.34	95.66		
Si	3.004	2.999	3.034	2.993	2.996	3.007	2.968	2.941		
Al	1.900	1.857	1.860	1.943	1.997	1.962	1.933	2.074		
Fe ³⁺	0.011	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000		
Fe ²⁺	0.000	0.011	0.011	0.027	0.003	0.009	0.000	0.066		
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000		
Mg	0.002	0.000	0.006	0.004	0.000	0.001	0.000	0.001		
Ca	2.042	2.003	2.015	1.963	1.929	1.931	2.032	1.928		
Na	0.004	0.007	0.012	0.002	0.015	0.018	0.002	0.007		
K	0.008	0.008	0.010	0.007	0.000	0.009	0.010	0.006		
Ti	0.036	0.596	0.046	0.049	0.034	0.043	0.005	0.031		
Anal.1-8.- Tectonita Almadenes. 11798.										

SiO ₂	30.92									
Al ₂ O ₃	21.26									
FeO	21.26									
MnO	10.18									
CaO	0.00									
Na ₂ O	0.04									
K ₂ O	11.30									
TiO ₂	3.47									
Total	96.93									
Si	4.789									
Al	3.211									
Al ₂ O ₃	0.368									
Fe ²⁺	2.750									
Mn	0.023									
Mg	2.349									
Ca	0.000									
Na	0.022									
K	2.232									
Ti	0.404									
F	---									

Anal. 1-20.- Skarn biotítico Almadenes. 11927.
 Anal. 21.- Greisen Almadenes. 70435.
 Anal. 22.- Greisen Almadenes. 77277.
 Anal. 23-29.- Skarn biotítico Almadenes. 11927.
 Anal. 30-31.- Chert Almadenes. 77897.
 Anal. 32-39.- Mírmol Almadenes. 78141.
 Anal. 40-42.- Tectonita La Mina 13308.
 Anal. 43-46.- Episenita Tarzuela.
 Anal. 47.- Skarn en vena Carro del Diablo. 67566
 Anal. 48.- Skarn en vena Carro del Diablo. 67566
 Anal. 49.- Skarn laminar Carro del Diablo. 73467
 Anal. 50-51.- Arcosy Encado. 79955.

ANFIDOL
Num.de oxigenos 23

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO2	55.77	55.13	55.18	54.24	55.60	54.23	50.86	51.36	50.03	52.18
Al2O3	3.46	1.71	3.73	4.35	3.40	3.11	4.07	4.70	4.84	2.12
FeO	11.59	12.32	12.15	11.30	15.69	14.49	24.02	25.50	25.21	24.57
MnO	1.42	3.65	2.17	3.67	2.17	2.27	3.52	1.67	2.90	1.73
MgO	12.70	13.39	12.82	12.95	11.35	10.93	2.51	4.50	3.54	4.53
CaO	12.32	12.08	12.23	12.04	11.41	11.95	11.50	11.58	11.90	11.93
Mg2O	0.12	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
Mg2O	0.12	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	97.86	98.52	98.54	98.27	100.80	97.47	97.09	99.94	98.60	98.33
Si	7.963	7.938	7.865	7.730	7.879	7.918	7.874	7.699	7.655	7.900
AlIV	0.545	0.662	0.135	0.275	0.121	0.082	0.126	0.301	0.345	0.040
AlVI	0.037	0.228	0.491	0.455	0.427	0.453	0.616	0.529	0.528	0.168
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	1.383	1.483	1.457	1.391	1.528	1.488	2.008	2.171	2.175	2.277
Mn	2.701	2.772	2.721	2.749	2.396	2.372	0.578	1.004	0.800	1.049
Mg	1.883	1.862	1.856	1.837	1.732	1.668	1.906	1.933	1.937	1.957
Ca	0.033	0.016	0.044	0.033	0.085	0.132	0.122	0.130	0.065	0.102
Na	0.087	0.013	0.018	0.036	0.077	0.007	0.039	0.035	0.011	0.015
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SiO2	49.34	49.25	49.59	48.69	50.50	51.32	49.75	50.53	50.30	48.91
Al2O3	2.12	1.12	2.51	2.94	2.30	2.15	2.72	3.17	3.26	1.60
FeO	8.46	25.97	28.73	25.48	32.07	35.40	34.88	34.93	28.01	26.76
MnO	0.62	0.75	0.91	0.65	1.63	1.99	2.07	2.16	0.82	0.70
MgO	16.90	4.05	2.04	4.05	2.79	2.61	2.16	2.00	2.95	3.95
CaO	12.40	10.85	10.95	11.93	5.17	2.26	1.71	1.71	1.98	1.90
Mg2O	0.19	0.23	0.18	0.25	0.68	0.25	0.85	0.82	0.80	0.84
K2O	0.08	0.39	0.40	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	97.86	98.74	96.19	97.93	100.96	99.07	99.22	96.91	98.22	98.47
Si	7.953	7.626	7.801	7.553	7.607	7.917	7.878	7.936	7.330	7.636
AlIV	0.047	0.374	0.199	0.447	0.333	0.083	0.122	0.064	0.670	0.364
AlVI	0.304	0.604	0.523	0.611	0.809	0.665	0.778	0.681	0.591	0.550
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	1.042	3.688	3.793	3.262	4.046	4.404	4.375	4.504	3.107	0.900
Mn	0.073	0.098	0.121	0.084	0.208	0.402	0.489	0.475	0.681	0.898
Mg	1.248	1.806	0.819	0.852	0.815	0.376	0.384	0.392	1.998	1.945
Ca	0.051	0.069	0.055	0.074	0.098	0.075	0.255	0.191	0.003	0.005
Na	0.014	0.077	0.080	0.068	0.269	0.315	0.368	0.376	0.000	0.007
K	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SiO2	37.02	39.23	35.09	37.00	35.93	37.50	38.62	40.90	40.22	31.78
Al2O3	32.43	32.46	34.65	33.44	34.32	32.62	36.22	36.04	35.98	25.95
FeO	27.24	27.60	29.09	23.17	26.01	25.88	29.98	29.86	30.80	36.49
MnO	0.16	0.08	0.26	0.31	0.36	0.22	0.50	0.00	0.00	0.03
MgO	3.41	4.05	4.23	7.69	6.34	7.38	1.41	1.65	1.80	1.13
CaO	12.05	11.97	7.25	10.56	10.02	10.13	0.02	0.00	0.05	0.09
K2O	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Na2O	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
TiO2	0.30	0.56	0.11	0.24	0.24	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00
F	97.07	100.0	98.34	97.43	97.59	99.32	97.51	99.30	99.16	96.01
Si	6.134	6.157	5.689	5.862	5.762	5.938	4.692	6.027	5.960	5.138
AlIV	1.866	1.843	2.311	2.138	2.238	2.062	3.308	1.973	2.040	2.862
AlVI	0.511	0.462	0.492	0.372	0.469	0.294	1.760	2.551	2.499	2.084
Fe3+	3.129	3.077	3.308	2.518	2.833	2.837	1.164	5.798	5.916	3.710
Mn	0.021	0.010	0.035	0.041	0.035	0.029	0.069	0.000	0.000	0.004
Mg	0.823	0.946	1.021	1.815	1.514	1.740	0.344	0.362	0.415	0.272
Ca	2.093	2.012	1.727	1.792	1.721	1.718	0.003	0.000	0.007	0.015
Na	0.474	0.559	0.515	0.638	0.568	0.592	0.222	0.242	0.066	0.162
K	0.444	0.446	0.642	0.521	0.533	0.581	0.012	0.000	0.000	0.004
Ti	0.036	0.066	0.015	0.038	0.007	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
F	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
SiO2	33.1	33.2	33.3	33.4	33.5	33.6	33.7	33.8	33.9	34.0
Al2O3	29.58	25.37	31.79	32.72	41.16	58.60	59.10	59.10	59.10	59.10
FeO	40.64	45.98	37.04	35.77	10.19	3.06	1.76	1.76	1.76	1.76
MnO	0.28	0.11	0.00	0.18	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.68	1.06	1.66	4.43	13.41	22.72	24.73	24.73	24.73	24.73
CaO	0.32	0.49	0.92	0.45	1.37	16.43	16.37	16.43	16.37	16.37
K2O	0.00	0.07	0.00	0.08	1.36	0.27	0.17	0.17	0.17	0.17
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.01	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Total	99.94	97.34	97.11	96.49	98.52	98.51	99.23	99.23	99.23	99.23
Si	4.701	4.351	5.101	5.241	5.903	7.973	7.973	7.973	7.973	7.973
AlIV	1.299	1.419	2.492	2.729	3.016	4.023	4.023	4.023	4.023	4.023
AlVI	0.511	0.462	0.492	0.372	0.469	0.294	1.760	2.551	2.499	2.084
Fe3+	3.129	3.077	3.308	2.518	2.833	2.837	1.164	5.798	5.916	3.710
Mn	0.021	0.010	0.035	0.041	0.035	0.029	0.069	0.000	0.000	0.004
Mg	0.823	0.946	1.021	1.815	1.514	1.740	0.344	0.362	0.415	0.272
Ca	2.093	2.012	1.727	1.792	1.721	1.718	0.003	0.000	0.007	0.015
Na	0.474	0.559	0.515	0.638	0.568	0.592	0.222	0.242	0.066	0.162
K	0.444	0.446	0.642	0.521	0.533	0.581	0.012	0.000	0.000	0.004
Ti	0.036	0.066	0.015	0.038	0.007	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
F	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Anal. 1-6.- Skarn actinolítico Almadenes. 12416.
 Anal. 7-10.- Skarn actinolítico Almadenes. 12415.
 Anal. 11-16.- Skarn actinolítico Almadenes. 12415.
 Anal. 17-26.- Skarn actinolítico Almadenes. 12415.
 Anal. 27.- Sustitución clinopiroxeno Almadenes. 77270.
 Anal. 28-31.- Skarn biotítico Almadenes. 11977.
 Anal. 32-48.- Skarn actinolítico Almadenes. 77206.
 Anal. 49-55.- Skarn actinolítico Almadenes. 77206.
 Anal. 56.- Sustitución clinopiroxeno Almadenes. 77270.
 Anal. 57-67.- Skarn actinolítico Almadenes. 70424.
 Anal. 68-69.- Periskarn Almadenes. 78137.
 Anal. 70-73.- Skarn espessartítico Almadenes. 77288.
 Anal. 74-77.- Skarn ilvaítico Almadenes. 12424.
 Anal. 78-82.- Brecha polimictica Almadenes. 70423.
 Anal. 83.- Brecha polimictica Almadenes. 70425.
 Anal. 84.- Skarn biotítico Almadenes. 11927.
 Anal. 85.- Skarn actinolítico Almadenes. 77288.
 Anal. 86.- Marmol Almadenes. 77287.
 Anal. 87.- Marmol Almadenes. 77287.
 Anal. 88.- Marmol Almadenes. 77287.
 Anal. 89.- Marmol Almadenes. 77287.
 Anal. 90-97.- Skarn anfíbólico milonitizado Almadenes. 12206.
 Anal. 98.- Skarn Cotos. 13011.
 Anal. 99-107.- Skarn Arroyo Zancado. 13014.
 Anal. 108-109.- Skarn Arroyo Zancado. De NAVIDAD y VILLASECA (1983).
 Anal. 110-123.- Skarn Arroyo Zancado. 11932.
 Anal. 121-122.- Skarn Arroyo Zancado. 11932.
 Anal. 123-134.- Skarn Arroyo Zancado. 11914.
 Anal. 135.- Skarn en venas. Carro del Diablo. 73466.
 Anal. 136-137.- Periskarn Carro del Diablo. 5-43

CLORITA
Nun. de oxígenos 14

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	22.95	25.14	26.07	26.46	26.14	24.42	25.82	27.18	26.36	23.34
Al ₂ O ₃	22.15	20.69	19.49	19.99	19.13	17.56	18.33	19.04	18.42	19.58
FeO	36.37	31.67	25.45	26.88	28.43	27.26	28.51	26.88	28.64	39.58
MnO	2.49	2.92	2.36	2.33	2.61	1.85	2.92	2.06	2.33	1.10
MgO	7.27	12.16	16.55	15.45	14.64	10.57	14.04	13.97	13.87	6.08
Total	91.23	92.58	89.52	91.29	90.95	81.36	89.82	89.13	89.62	89.68
Si	2.502	2.628	2.713	2.692	2.733	2.862	2.763	2.860	2.798	2.627
Al	1.497	1.373	1.287	1.308	1.267	1.138	1.247	1.140	1.201	1.372
Al ₂ O ₃	1.349	1.178	1.104	1.129	1.091	0.956	1.056	0.956	1.056	1.226
Fe ²⁺	3.315	2.768	2.314	2.306	2.485	2.671	2.542	2.364	2.542	3.724
Mn	0.229	0.258	0.207	0.274	0.231	0.183	0.263	0.183	0.209	0.104
Mg	1.180	1.893	2.565	2.379	2.260	1.845	2.230	2.189	2.193	1.019
SiO ₂	21.62	23.40	23.57	23.78	22.95	21.48	25.01	24.60	24.35	20.20
Al ₂ O ₃	19.82	19.18	19.63	18.77	20.57	20.37	21.14	18.53	17.00	16.79
FeO	40.48	40.16	40.51	40.92	39.39	39.75	35.76	41.27	39.51	39.53
MnO	1.56	1.37	1.38	1.35	1.21	1.14	1.68	1.82	1.81	1.63
MgO	5.59	5.54	5.79	5.60	5.47	6.28	5.67	6.23	6.69	6.93
Total	91.07	89.65	90.88	90.42	89.59	91.22	92.36	92.45	89.36	89.08
Si	2.629	2.648	2.629	2.675	2.583	2.591	2.630	2.705	2.765	2.758
Al	1.210	1.207	1.110	1.165	1.113	1.088	1.287	1.225	1.234	1.242
Al ₂ O ₃	1.349	1.349	1.246	1.313	1.246	1.246	1.414	1.313	1.313	1.414
Fe ²⁺	3.767	3.800	3.778	3.849	3.707	3.667	3.144	3.765	3.751	3.766
Mn	0.147	0.131	0.130	0.128	0.115	0.106	0.149	0.169	0.174	0.157
Mg	0.926	0.934	0.962	0.938	0.917	1.032	1.515	1.020	1.131	1.176
SiO ₂	24.59	23.92	24.34	24.64	24.51	32.00	27.97	28.19	28.09	27.98
Al ₂ O ₃	17.79	20.21	19.69	17.23	17.65	16.66	17.50	16.90	17.05	16.48
FeO	39.82	32.57	32.31	31.47	31.37	21.98	24.24	26.49	24.49	25.30
MnO	1.56	1.37	1.38	1.35	1.21	1.14	1.68	1.82	1.81	1.63
MgO	7.97	10.36	11.03	8.41	8.91	17.87	21.89	16.46	20.45	20.44
Total	91.77	89.03	89.38	88.51	89.46	89.00	91.25	92.10	90.97	90.22
Si	2.707	2.619	2.649	2.776	2.731	3.226	2.818	2.851	2.847	2.871
Al	1.293	1.381	1.351	1.224	1.269	0.773	1.181	1.148	1.153	1.129
Al ₂ O ₃	1.016	1.227	1.175	1.064	1.050	1.207	0.897	0.897	0.893	0.864
Fe ²⁺	3.647	3.007	2.958	3.435	3.389	1.852	2.042	2.273	2.093	2.170
Mn	0.167	0.164	0.166	0.166	0.150	0.041	0.038	0.039	0.045	0.038
Mg	1.307	1.676	1.788	1.414	1.479	2.683	3.163	2.362	3.113	3.060

	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
SiO ₂	28.10	25.35	25.37	31.98	27.78	26.35	25.24	24.91	27.00	26.72
Al ₂ O ₃	17.27	18.33	18.44	15.87	15.22	15.36	16.51	17.19	18.68	18.31
FeO	21.65	33.15	33.37	32.50	27.39	26.58	27.66	26.98	28.48	25.41
MnO	0.47	2.07	2.18	0.06	4.61	4.40	4.41	6.23	0.71	0.74
MgO	22.78	11.49	11.89	27.23	12.09	15.55	16.45	16.45	16.45	16.45
Total	90.27	90.63	91.23	87.64	88.09	85.93	87.30	87.02	90.18	89.11
Si	2.827	2.728	2.715	3.129	3.020	2.939	2.896	2.859	2.762	2.783
Al	1.173	1.270	1.285	0.871	0.960	1.061	1.104	1.141	1.237	1.217
Al ₂ O ₃	1.075	1.056	1.041	0.959	0.970	0.958	1.129	1.185	1.015	1.030
Fe ²⁺	1.820	2.987	2.986	1.022	2.489	2.478	2.613	2.548	2.093	2.213
Mn	0.040	0.188	0.197	0.004	0.424	0.415	0.415	0.415	0.061	0.064
Mg	3.413	1.875	1.895	3.969	2.120	2.199	2.107	1.036	2.582	2.783
SiO ₂	28.90	27.32	29.37	24.72	24.83	27.32	26.96	24.58	25.94	27.22
Al ₂ O ₃	17.93	19.00	18.49	23.16	23.22	19.00	18.22	21.49	19.47	19.68
FeO	18.83	25.98	26.25	34.48	35.05	35.98	35.30	34.02	31.49	17.12
MnO	0.36	0.97	1.47	0.88	0.89	0.92	1.09	0.79	1.00	1.27
MgO	24.94	18.93	16.08	6.78	8.99	18.93	17.95	8.45	12.95	23.82
Total	90.95	91.20	91.66	92.02	92.98	92.15	89.52	91.73	91.05	89.11
Si	2.835	2.752	2.857	2.601	2.591	2.753	2.787	2.586	2.728	2.720
Al	1.203	1.203	1.203	0.998	1.008	1.008	1.008	1.008	1.008	1.008
Al ₂ O ₃	1.349	1.349	1.349	1.008	1.008	1.008	1.008	1.008	1.008	1.008
Fe ²⁺	1.543	2.188	2.217	3.033	3.058	2.188	2.194	2.993	2.768	1.430
Mn	0.029	0.082	0.125	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.107
Mg	3.445	1.840	1.420	1.376	1.397	2.841	2.774	1.356	2.028	3.545
SiO ₂	27.38	27.32	27.50	23.17	22.67	24.70	24.00	25.17	26.07	26.32
Al ₂ O ₃	19.42	19.58	21.36	24.50	24.76	23.25	23.16	23.79	23.29	25.45
FeO	16.85	16.02	11.19	0.99	1.19	0.80	0.87	0.92	0.73	0.93
MnO	24.07	23.32	2.27	2.14	1.88	7.92	8.38	11.01	11.12	10.74
Total	88.91	88.51	88.82	87.49	89.10	88.02	88.33	86.71	88.76	89.00
Si	2.737	2.792	2.585	2.673	2.596	2.694	2.635	2.732	2.776	2.609
Al	1.263	1.208	1.415	1.326	1.404	1.306	1.365	1.287	1.274	1.348
Al ₂ O ₃	1.025	1.100	1.477	1.569	1.511	1.568	1.446	1.546	1.546	1.546
Fe ²⁺	1.408	1.389	3.986	3.648	3.115	0.073	0.080	0.084	0.065	0.083
Mn	9.100	0.000	0.388	0.367	0.330	1.286	1.370	1.780	1.764	1.699

SiO ₂	25.37	27.29	26.75	22.38	21.95	21.77	25.19	26.14	23.52	21.60	70
Al ₂ O ₃	22.25	22.71	21.99	22.21	21.43	22.18	22.11	22.05	21.43	21.43	70
FeO	29.08	18.49	21.55	40.07	39.80	38.78	39.47	21.09	38.76	38.76	70
MnO	0.33	0.60	0.22	0.88	1.00	0.86	2.47	2.18	0.94	0.73	70
MgO	10.55	16.11	15.88	4.26	3.95	4.10	9.45	13.19	3.58	3.36	70
Total	88.18	85.60	87.09	89.80	88.81	86.94	88.96	86.71	86.58	86.88	70
Si	2.713	2.829	2.777	2.514	2.498	2.525	2.717	2.769	2.516	2.674	70
Al ₂ SiO ₅	1.287	1.171	1.223	1.466	1.503	1.474	1.283	1.231	1.484	1.326	70
Al ₂ SiO ₆	1.518	1.605	1.450	1.455	1.465	1.457	1.516	1.530	1.537	1.543	70
Fe ₂ O ₃	2.600	1.637	1.870	3.763	3.787	3.761	2.637	2.044	3.765	3.700	70
Mn	0.084	0.052	0.080	0.083	0.096	0.084	0.223	0.195	0.053	0.071	70
Mg	1.681	2.488	2.456	0.712	0.669	0.708	1.506	2.081	0.619	0.576	70
Total	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	70
SiO ₂	22.62	28.55	28.04	26.82	21.73	22.31	31.25	28.55	22.60	21.77	80
Al ₂ O ₃	22.46	20.66	18.50	18.33	22.48	20.51	23.49	22.56	21.36	21.29	80
FeO	38.05	18.06	18.64	19.04	40.32	42.88	34.66	37.15	41.50	39.30	80
MnO	0.64	1.27	1.16	1.27	5.59	1.58	0.51	0.77	1.19	0.99	80
MgO	3.76	19.89	21.21	22.60	1.09	3.29	11.37	9.61	2.27	2.14	80
Total	87.73	89.68	88.18	88.63	91.25	90.67	91.41	88.74	88.85	87.56	80
Si	2.573	2.911	2.839	2.735	2.465	2.577	3.073	2.862	2.593	2.668	80
Al ₂ SiO ₅	1.427	1.089	1.161	1.275	1.535	1.463	0.917	1.038	1.477	1.292	80
Al ₂ SiO ₆	1.585	1.410	1.095	0.980	1.472	1.283	1.796	1.722	1.474	1.359	80
Fe ₂ O ₃	3.618	1.487	1.577	1.617	3.825	4.073	2.027	2.355	3.943	3.842	80
Mn	0.080	0.105	0.099	0.109	0.537	0.152	0.042	0.067	0.115	0.096	80
Mg	0.637	2.918	3.159	3.420	0.184	0.556	1.665	1.485	0.388	0.367	80
Total	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	80
SiO ₂	22.92	21.04	24.17	23.63	25.59	21.75	23.91	22.40	25.41	24.81	90
Al ₂ O ₃	21.84	21.39	22.77	22.45	20.13	22.89	21.83	22.11	20.40	21.07	90
FeO	42.22	34.63	34.19	33.50	32.26	38.76	38.09	38.64	32.00	32.75	90
MnO	1.21	0.81	0.79	0.87	3.60	0.54	0.62	0.68	0.98	1.32	90
MgO	1.91	8.07	7.03	6.83	6.77	4.41	4.01	4.28	10.01	9.50	90
Total	90.10	88.74	89.41	87.31	88.40	88.40	88.47	88.25	88.90	89.32	90
Si	2.595	2.625	2.611	2.626	2.820	2.465	2.683	2.538	2.756	2.678	90
Al ₂ SiO ₅	1.405	1.375	1.389	1.374	1.180	1.325	1.316	1.461	1.244	1.322	90
Al ₂ SiO ₆	1.510	1.401	1.511	1.568	1.436	1.523	1.571	1.493	1.354	1.359	90
Fe ₂ O ₃	3.997	3.187	3.088	3.113	2.972	3.672	3.573	3.661	2.890	2.955	90
Mn	0.116	0.075	0.072	0.081	0.336	0.051	0.058	0.065	0.089	0.120	90
Mg	0.322	1.323	1.131	1.130	1.111	0.744	0.670	0.722	1.611	1.527	90
Total	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	90

ILVAITA
Num. de oxígenos 23

	121	122	123	124	125	126	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	24.32	29.93	28.86	28.16	29.16	24.53	30.23	29.62	30.96	31.58	30.40	29.39	30.98	31.95	32.48	32.44
Al ₂ O ₃	20.56	18.24	18.36	22.08	21.43	19.12	0.04	0.03	0.04	0.10	0.03	0.06	0.01	0.02	0.04	0.16
FeO	23.67	20.56	20.24	12.66	0.90	25.22	46.30	47.26	46.10	44.99	45.83	46.48	45.85	45.00	45.75	44.65
MnO	0.65	0.49	0.43	0.56	0.00	1.24	4.68	5.05	4.39	4.55	5.00	5.03	4.15	4.57	4.10	4.01
MgO	16.56	19.14	24.06	22.06	27.84	13.88	0.64	0.90	1.12	1.24	0.23	0.86	1.31	1.57	1.25	12.17
F	---	---	---	---	---	---	13.61	12.74	13.30	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00
Total	89.96	88.68	91.95	95.52	79.38	83.99	95.52	95.89	95.95	95.84	95.37	94.84	95.47	96.27	96.70	95.12
Si	2.632	3.006	2.819	2.830	2.948	2.732	5.854	5.752	5.923	6.003	5.894	5.766	5.941	6.030	6.089	6.144
AlIV	1.268	0.991	1.181	1.170	1.052	1.267	0.013	0.006	0.009	0.022	0.006	0.013	0.002	0.004	0.008	0.035
AlVI	1.234	1.174	0.933	1.446	1.501	1.244	7.486	7.673	7.373	7.150	7.429	7.623	7.351	7.100	7.171	7.069
Fe ³⁺	2.124	1.732	1.653	1.063	0.076	2.348	0.787	0.829	0.711	0.732	0.820	0.835	0.673	0.730	0.650	0.643
Mn	0.059	0.041	0.035	0.047	0.000	0.116	0.184	0.259	0.219	0.251	0.072	0.251	0.402	0.435	0.285	0.416
Mg	2.648	2.873	3.501	3.303	4.192	2.303	2.822	2.691	2.725	2.724	2.878	2.731	2.884	2.684	2.804	2.684
F	---	---	---	---	---	---	0.000	0.014	0.005	0.000	0.000	0.001	0.000	0.004	0.000	0.000
Ti	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Anal.1-9.- Skarn epidotoclorita Almádenes. 12201.
 Anal.10.- Clorita sobre skarn Almádenes. 11975.
 Anal.11.- Clorita sobre skarn Almádenes. 12176.
 Anal.12.- Clorita sobre skarn Almádenes. 11706.
 Anal.13.- Venas en skarn biotítico Almádenes. 11927.
 Anal.14.- Periskarn Almádenes. 78137.
 Anal.15.- Clorita vacuolar en skarn piroxenítico Almádenes. 77270.
 Anal.16.- Clorita sobre skarn Almádenes. 12206.
 Anal.17.- Skarn epidotoclorita Almádenes. 77813.
 Anal.18.- Skarn epidotoclorita Almádenes. 77818.
 Anal.19.- Periskarn Almádenes. 78140.
 Anal.20.- Granito protoclastítico Almádenes. 77865.
 Anal.21.- Dique hidrotermal Almádenes. 77814.
 Anal.22.- Dique hidrotermal Almádenes. 77814.
 Anal.23.- Periskarn anortítico Almádenes. 77839.
 Anal.24.- Dique hidrotermal Almádenes. 77832.
 Anal.25.- Brecha polimíctica Almádenes.
 Anal.26.- Clorita perigranítica Almádenes.
 Anal.27.- Periskarn Almádenes. 78140.
 Anal.28.- Gneiss sobre gneiss Almádenes. 77838.
 Anal.29.- Gneiss Almádenes. 78140.
 Anal.30.- Gneiss Almádenes. 77825.
 Anal.31.- Clorita intragranítica Almádenes. 77277.
 Anal.32.- Clorita intragranítica Almádenes. 77277.
 Anal.33.- Chart Almádenes. 77897.
 Anal.34.- Periskarn Almádenes. 77825.
 Anal.35.- Epifenita Arroyo Pedroso.
 Anal.36.- Clorita intragranítica Almádenes. 77280.
 Anal.37.- Epifenita Arroyo Pedroso.
 Anal.38.- Periskarn Carro del Diablo. S-47
 Anal.39.- Periskarn Carro del Diablo. S-43
 Anal.40.- Periskarn Carro del Diablo. S-43
 Anal.41.- Skarn en venas Carro del Diablo. 73466
 Anal.42.- Skarn lemnar Carro del Diablo. 73467
 Anal.43.- Periskarn Carro del Diablo. S-43

	11
SiO ₂	31.30
Al ₂ O ₃	0.16
FeO	45.51
MnO	4.17
MgO	1.69
CaO	12.47
TiO ₂	0.00
Total	95.30
Si	5.982
Al	0.036
Fe ³⁺	7.272
Mn	0.674
Mg	0.481
Ca	2.552
Ti	0.000

Anal.1-11.- Skarn Ilvaítico Almádenes. P-4519.

ESCAPOLITA

Num. de oxigenos 24				
1	2	3	4	
SiO2	51.80	57.54	54.30	54.08
Al2O3	21.59	20.35	18.85	18.93
FeO	0.06	0.12	0.18	0.80
MnO	0.07	0.06	0.06	0.09
MgO	0.35	0.15	0.42	0.14
CaO	1.68	2.99	7.49	7.30
Na2O	12.09	14.45	14.80	9.90
K2O	0.13	0.02	0.13	0.06
Total	96.21	95.68	96.23	91.90
Si	7.863	8.188	7.889	8.110
Al	4.064	3.414	3.288	3.347
Fe2+	0.007	0.014	0.018	0.100
Mn	0.008	0.007	0.007	0.011
Mg	0.076	0.031	0.090	0.031
Ca	1.724	3.453	1.165	1.472
Na	3.444	4.493	4.477	2.980
K	0.024	0.003	0.024	0.011
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000

Anal. 1-4.- Tectonita Almadenes. 11798

ESFENA				
Num. de oxigenos 5				
1	2	3	4	5
SiO2	30.00	30.71	32.14	31.76
Al2O3	8.45	8.71	3.32	2.73
FeO	7.46	0.46	3.49	1.32
MnO	0.61	0.57	1.11	1.11
MgO	0.18	0.00	0.00	0.00
CaO	24.63	28.31	24.31	36.23
TiO2	24.93	31.77	31.16	36.07
Total	96.40	100.7	97.83	98.77
Si	1.006	0.984	1.068	1.014
Al	0.334	0.328	0.128	0.105
Fe3+	0.208	0.011	0.093	0.035
Mn	0.017	0.015	0.030	0.030
Mg	0.008	0.000	0.000	0.000
Ca	3.885	4.493	3.885	5.488
Ti	0.688	0.765	0.820	0.894
F	---	---	---	0.043

Anal. 1.- Skarn anfibolítico Almadenes. 12415.
 Anal. 2.- Skarn epidota+clorita Almadenes. 12201.
 Anal. 3-4.- Skarn epidota+clorita Almadenes. 77818.
 Anal. 5.- Gabroide skarn Arroyo Zancado. 79958

CONDRODITA

Num. de oxigenos 9				
1	2	3	4	5
SiO2	31.32	32.88	32.87	
Al2O3	0.00	0.00	0.01	
FeO	1.21	3.00	4.65	
MnO	0.15	0.42	0.57	
MgO	52.48	53.19	49.31	
CaO	0.05	0.08	0.07	
TiO2	0.00	0.00	0.00	
F	5.41	6.47	4.35	
Total	90.24	95.32	91.02	
Si	1.936	1.935	1.998	
Al	0.000	0.000	0.002	
Fe2+	0.058	0.139	0.229	
Mn	0.007	0.019	0.028	
Mg	4.558	4.397	4.332	
Ca	0.003	0.004	0.004	
Ti	0.000	0.000	0.000	
F	0.597	1.135	0.811	

Anal. 1-3.- Skarn laminar Carro del Diablo. 71467

CLINTONITA

Num. de oxigenos 11

Num. de oxigenos 11				
1	2	3	4	5
SiO2	20.35			
Al2O3	34.53			
FeO	0.71			
MnO	0.00			
MgO	20.43			
CaO	12.64			
Na2O	0.20			
K2O	0.00			
TiO2	0.00			
F	1.56			
Total	89.56			
Si	1.500			
Al	3.015			
Fe2+	0.043			
Mn	0.000			
Mg	2.254			
Ca	1.252			
Na	0.028			
K	0.000			
Ti	0.000			
F	0.325			

Anal. 1.- Skarn laminar Carro del Diablo. 71467

SERPENTINA
Num. de oxígenos 7

	1
SiO ₂	44.43
Al ₂ O ₃	9.25
FeO	0.43
MnO	0.00
MgO	39.01
CaO	0.07
Total	87.37
Si	2.065
Al	0.043
Fe ²⁺	0.011
Mn	0.000
Mg	2.688
Ca	0.003

Anal. 1.- Skarn en venas Carro del Diablo. 67566

CONDORITA
Num. de oxígenos 18

	1	2
SiO ₂	45.57	44.92
Al ₂ O ₃	32.97	32.55
FeO	6.92	6.29
MnO	0.15	0.21
MgO	7.06	6.30
CaO	1.38	1.65
Mn ₂ O	1.48	2.20
K ₂ O	1.72	0.91
Total	97.25	95.03
Si	4.829	4.851
Al	4.219	4.144
Fe ²⁺	0.613	0.567
Mn	0.013	0.019
Mg	1.114	1.013
Ca	0.156	0.190
Na	0.303	0.460
K	0.232	0.125

Anal. 1-2.- Paleoskarn Arroyo Encado. 79955

MACETITA
Num. de oxígenos 4

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	0.1	0.6	---	1.39	0.56	1.15	0.70	0.43	0.38	1.25
Al ₂ O ₃	0.15	0.25	0.00	0.00	---	---	---	0.91	---	0.41
FeO	92.88	91.11	91.25	94.01	94.29	94.40	92.43	93.38	95.07	90.97
MnO	0.09	0.07	0.00	0.00	---	---	0.08	0.02	0.37	---
MgO	0.02	0.00	---	0.01	0.07	---	0.12	---	---	0.37
TiO ₂	0.00	0.06	0.00	0.03	0.09	---	0.25	---	---	2.65
Total	93.35	93.54	93.25	95.44	95.01	95.63	93.52	94.88	95.35	96.71
Si	0.008	0.002	0.000	0.066	0.027	0.056	0.035	0.020	0.013	0.059
Al	0.007	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	1.331	1.323	1.318	1.290	1.315	1.299	1.304	1.289	1.316	1.204
Mn	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.033
Mg	0.001	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.009	0.000	0.000	0.026
Ti	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.000	0.009	0.000	0.000	0.094

Anal. 1-2.- Skarn antiofítico Almadenes. P-4422

Anal. 3.- Skarn antiofítico Almadenes. P-4397

Anal. 4-5.- Clorita Almadenes. 11925

Anal. 7-9.- Skarn antiofítico Almadenes. 12706

Anal. 10-11.- Skarn antiofítico Almadenes. 12706

Anal. 12.- Skarn antiofítico Almadenes. 12706

Anal. 13-14.- Skarn Arroyo Encado. 13014

CALCOPIRITA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	35.84	35.80	35.75	36.60	35.85	34.54	31.86	35.27	33.38	34.18
Fe	28.91	29.89	29.66	29.30	30.43	30.94	29.89	30.43	31.06	31.06
Cu	32.31	34.50	32.37	33.41	33.80	33.38	33.57	35.82	36.04	36.04
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.10	0.03	0.20	0.17	0.28	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	98.26	100.4	98.93	100.1	101.0	98.45	98.59	101.4	101.2	101.5
S	51.97	50.44	51.30	51.74	50.72	50.12	49.36	49.96	48.09	48.64
Fe	24.07	24.37	24.60	24.31	24.61	25.35	25.90	24.31	25.17	25.39
Cu	28.66	28.02	28.05	28.84	28.13	28.44	24.69	25.39	26.04	25.09
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.04	0.01	0.10	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	100.3	101.5	101.8	98.79	98.18	98.33	100.5	96.64	97.78	98.65
S	47.47	48.15	47.72	49.98	50.26	50.66	50.89	49.91	49.37	49.52
Fe	26.13	25.56	26.01	24.99	24.66	24.44	24.01	24.48	24.41	24.72
Cu	26.14	26.11	26.00	24.84	25.08	24.61	25.15	25.61	26.23	25.76
Zn	0.15	0.06	0.12	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.08	0.07	0.11	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Tot.	100.3	101.5	101.8	98.79	98.18	98.33	100.5	96.64	97.78	98.65
S	33.80	33.58	33.91	34.15	33.80	33.80	33.80	33.80	33.80	33.80
Fe	29.41	29.69	29.79	29.41	29.69	29.79	29.41	29.69	29.79	29.41
Cu	33.75	33.75	33.75	33.75	33.75	33.75	33.75	33.75	33.75	33.75
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	97.95	96.64	97.53	97.53	97.53	97.53	97.53	97.53	97.53	97.53
S	49.51	49.84	49.81	49.81	49.81	49.81	49.81	49.81	49.81	49.81
Fe	24.72	24.45	24.45	24.45	24.45	24.45	24.45	24.45	24.45	24.45
Cu	25.70	25.70	25.70	25.70	25.70	25.70	25.70	25.70	25.70	25.70
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	100.3	101.5	101.8	98.79	98.18	98.33	100.5	96.64	97.78	98.65

FIRITA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	52.93	53.44	52.71	53.37	53.96	53.36	52.92	54.05	53.15	52.62
Fe	47.24	47.17	46.55	46.55	46.55	46.55	46.55	46.55	46.55	46.55
Cu	0.01	0.01	0.05	0.06	0.11	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	101.0	101.0	101.5	101.4	101.9	101.3	98.88	99.47	98.41	99.37
S	65.80	66.19	65.33	65.95	66.22	66.01	66.76	67.47	67.20	66.97
Fe	33.72	33.54	33.54	33.94	33.58	33.80	33.17	32.13	32.48	32.82
Mn	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00
Cu	0.01	0.01	0.03	0.04	0.08	0.02	0.00	0.01	0.04	0.05
Co	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.05	0.08	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	101.0	101.0	101.5	101.4	101.9	101.3	98.88	99.47	98.41	99.37
S	54.81	54.05	54.73	52.56	51.96	52.52	52.25	51.10	51.43	51.43
Fe	45.79	44.61	46.26	47.97	48.45	49.27	48.48	49.53	49.38	49.38
Mn	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.08	0.09	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	100.7	98.88	101.1	100.6	100.9	101.9	101.4	100.9	101.1	101.1
S	67.53	67.76	67.27	65.57	64.96	64.95	64.97	64.11	64.34	64.34
Fe	32.39	31.11	32.85	34.00	34.00	34.00	34.00	34.00	34.00	34.00
Mn	0.05	0.06	0.01	0.05	0.09	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.08	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	101.0	101.0	101.5	101.4	101.9	101.3	98.88	99.47	98.41	99.37

Anal.1-6.- Skarn epidotítico Almadenes.P-4415.
 Anal.7-10.- Skarn epidotítico Almadenes.P-4539.
 Anal.11.- Skarn epidotítico Almadenes.P-4571.
 Anal.12-13.- Skarn anfibolítico Almadenes.P-4436.
 Anal.13-19.- Skarn anfibolítico Almadenes.P-4436

ESPALEIRITA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	22.55	31.96	31.11	31.65	31.67	31.95	31.16	32.31	32.06	32.84
Zn	66.40	66.98	63.80	67.42	67.70	67.81	62.53	60.12	57.63	59.77
Fe	1.21	0.93	1.55	1.07	0.99	1.11	4.56	5.21	6.05	6.66
Cd	1.48	0.70	0.25	1.25	1.28	0.64	1.30	1.23	1.39	1.46
Cu	0.20	0.95	0.19	0.15	0.17	0.25	0.14	2.74	0.40	0.40
Mn	0.00	0.16	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	101.9	101.7	98.05	101.3	101.9	101.8	101.2	101.8	99.97	101.3
S	49.05	48.31	48.76	48.09	48.04	48.28	47.44	48.49	48.84	49.24
Zn	49.07	49.67	49.12	50.15	50.37	50.26	46.70	44.36	43.06	43.95
Fe	1.04	0.81	1.40	0.91	0.87	0.97	4.34	4.99	5.30	5.73
Cd	0.64	0.30	0.56	0.55	0.56	0.28	0.56	0.48	0.60	0.62
Cu	0.03	0.00	0.00	0.12	0.05	0.04	0.88	2.18	2.11	0.30
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	100.8	100.7	99.83	100.9	100.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
WFeS	2.08	1.60	2.77	1.78	1.70	1.89	8.50	9.21	10.96	11.53

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
S	32.55	31.06	32.07	31.36	31.13	32.69	30.40	30.80	31.85	28.27
Zn	61.40	62.21	61.21	62.94	62.81	55.72	62.14	61.36	62.26	63.65
Fe	6.95	6.63	6.51	3.19	2.99	8.23	5.92	5.39	4.63	5.49
Cd	0.51	1.59	0.51	1.29	2.31	1.16	1.55	1.46	1.47	1.24
Cu	0.00	1.29	0.78	1.41	1.43	3.16	0.17	2.25	0.93	1.36
Mn	0.15	0.21	0.17	0.03	0.06	0.18	0.19	0.10	0.15	0.00
Tot.	101.6	102.8	101.3	100.2	100.7	101.1	101.2	101.4	101.3	100.0
S	48.67	46.31	48.25	48.79	47.79	50.00	46.86	47.38	49.04	44.40
Zn	45.02	47.15	45.18	48.04	47.69	42.14	47.24	46.10	47.02	49.02
Fe	5.97	4.69	5.62	2.85	2.66	7.28	5.24	4.76	4.09	4.95
Cd	0.22	0.69	0.22	1.15	1.02	0.51	0.59	0.64	0.65	0.55
Cu	0.00	0.99	0.59	2.21	1.12	2.46	0.13	1.75	0.72	1.08
Mn	0.13	0.18	0.14	0.00	0.00	0.16	0.17	0.09	0.14	0.00
WFeS	11.71	9.05	11.06	5.60	5.28	14.73	9.89	9.32	8.00	9.17

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
S	27.65	28.71	32.15	31.96	31.56	30.95	31.01	30.63	31.42	30.74
Zn	63.19	62.76	62.05	61.58	59.22	51.96	59.23	58.42	58.24	62.15
Fe	5.68	6.41	4.15	4.66	5.28	8.17	4.41	4.61	4.45	7.21
Cd	1.88	1.47	1.07	1.08	1.12	1.29	1.84	2.46	1.94	1.14
Cu	1.38	1.25	0.63	0.68	0.43	0.00	0.01	0.04	0.06	0.16
Mn	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tot.	99.84	100.7	99.95	99.37	98.45	100.9	101.3	101.7	101.7	101.6
S	43.77	44.68	49.05	49.03	48.96	47.04	47.25	46.95	47.64	46.67
Zn	49.06	47.91	46.44	46.33	44.97	38.73	44.26	43.92	43.31	46.28
Fe	5.16	5.73	3.64	4.11	4.70	7.13	3.85	4.06	3.80	6.28
Cd	0.85	0.65	0.46	0.47	0.50	0.55	0.80	1.08	0.84	0.50
Cu	1.10	1.02	0.37	0.36	0.37	0.35	3.83	3.96	4.34	0.14
Mn	0.05	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
WFeS	5.32	10.68	7.27	8.13	9.48	13.55	8.00	8.40	9.20	11.95

	31	32	33	34	35	36	37	38
S	31.04	31.49	27.53	28.21	29.61	32.69	31.99	31.50
Zn	61.34	62.42	69.16	67.96	68.01	51.28	50.42	57.08
Fe	6.58	6.33	1.89	1.83	1.88	9.26	9.44	9.73
Cd	2.19	0.74	1.72	2.41	1.22	6.70	7.54	0.01
Cu	0.54	0.41	0.02	0.04	0.09	--	--	0.00
Mn	0.08	0.02	0.52	0.49	0.45	--	--	0.00
Tot.	101.8	101.4	100.9	101.6	101.4	99.93	99.40	98.31
S	47.13	47.59	43.46	44.97	45.74	50.17	49.69	48.40
Zn	45.69	46.28	53.55	51.84	51.54	38.63	38.41	43.02
Fe	5.74	5.49	1.71	1.64	1.67	8.16	8.42	8.58
Cd	0.95	0.32	0.77	1.07	0.58	3.06	3.48	0.00
Cu	0.41	0.31	0.02	0.03	0.07	--	--	0.00
Mn	0.08	0.02	0.48	0.45	0.40	--	--	0.00
WFeS	11.16	10.60	3.09	3.07	3.14	16.33	16.85	17.16

Anal. 1-6.- Skarn clinopiroxénico Almadenes. P-4520
 Anal. 7-10.- Skarn epidotítico Almadenes. P-4415
 Anal. 11-13.- Skarn epidotítico Almadenes. P-4415.
 Anal. 14-19.- Skarn epidotítico Almadenes. P-4539.
 Anal. 20.- Skarn anfibolítico Almadenes. P-4093.
 Anal. 21-25.- Skarn anfibolítico Almadenes. P-4022.
 Anal. 26-29.- Clorita perigranítica Almadenes. P-4540.
 Anal. 30-32.- Clorita perigranítica Almadenes. P-4571.
 Anal. 33-35.- Roca hidrotermal tardía Almadenes. P-4516.
 Anal. 36-37.- Skarn en venas Carro del Diablo. S-28.
 Anal. 38.- Valle del Artífuelo. P-4085

SULFOSALES, CALENA Y DISMUTINA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	14.16	16.04	16.47	15.92	16.60	18.02	17.25	15.87	16.04	14.47
Fe	1.57	1.74	2.70	1.55	0.55	1.34	1.35	0.81	0.82	2.34
Ag	4.32	16.12	5.31	1.37	5.92	43.57	60.43	54.26	65.81	2.80
Cu	10.84	35.85	38.12	10.97	37.80	39.04	34.00	1.86	1.27	31.76
As	0.37	0.12	0.16	0.18	0.00	0.00	0.12	0.19	0.00	0.20
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.04	0.07	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Se	0.00	1.82	0.52	0.03	0.87	1.43	0.17	0.99	1.00	6.50
Pb	24.19	0.00	0.00	23.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BI	44.49	39.35	35.28	42.56	39.92	33.68	39.49	78.32	79.14	32.43
Tot.	98.15	101.7	101.4	98.45	98.48	101.4	98.06	98.42	98.67	102.0
S	44.30	36.48	36.68	47.00	38.15	38.67	39.92	53.49	53.49	33.06
Fe	2.16	2.78	2.47	1.51	1.81	5.06	3.32	2.00	2.00	3.77
Ag	2.16	4.47	2.34	1.31	1.81	5.06	3.32	2.00	2.00	3.77
Cu	17.10	41.26	43.09	16.61	44.07	42.27	40.65	2.14	2.14	36.63
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.30	0.07	0.09	0.15	0.06	0.00	0.07	0.35	0.35	0.13
Zn	0.13	0.04	0.07	0.04	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Se	0.00	1.68	0.84	0.04	0.81	1.25	0.16	1.36	1.36	6.03
Pb	11.70	0.00	0.00	11.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BI	31.24	13.73	13.82	15.36	14.15	11.09	14.02	40.98	40.98	11.37
SLFY	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm
Tot.	98.29	98.41	98.24	99.46	97.06	98.19	98.72	100.6	101.5	98.53
S	51.16	50.56	34.25	35.79	38.03	32.61	37.96	53.71	50.61	37.14
Fe	4.03	4.10	0.88	3.70	1.80	2.03	2.25	0.07	0.15	1.02
Ag	0.00	0.00	12.01	7.35	2.99	11.59	4.07	1.36	5.40	26.06
Cu	0.23	0.73	34.88	37.13	42.40	35.39	40.84	1.99	8.79	35.43
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.41	0.53	0.00	0.08	0.19	0.03	0.07	0.30	0.00	0.00
Zn	0.08	0.09	1.17	0.05	0.00	0.07	0.03	0.09	0.19	0.04
Se	2.96	1.82	5.40	3.48	1.25	6.75	1.13	0.10	0.26	0.14
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.72	14.05	0.17
BI	37.04	37.88	11.42	12.36	13.78	11.54	13.65	24.66	20.16	0.00
bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm	bm
Tot.	98.29	98.41	98.24	99.46	97.06	98.19	98.72	100.6	101.5	98.53

Anal. 1-4. - Skarn anfibolítico Almadenes. P-4397.
 Anal. 5-10. - Skarn anfibolítico Almadenes. P-4402.
 Anal. 10-17. - Clorita Almadenes. P-4398.
 Anal. 18-19. - Clorita Almadenes. P-4395.
 Anal. 20-23. - Skarn anfibolítico Almadenes. P-4396.
 Anal. 24-26. - Clorita Almadenes. P-4371.
 Anal. 27-31. - Skarn anfibolítico Almadenes. P-4402.
 Anal. 32-33. - Valle del Atlixmelo. P-4085

	ESTANNINA				
	1	2	3	4	5
S	31.27	27.22	27.11	28.62	29.57
Fe	11.27	11.22	11.11	12.62	13.57
Cu	29.64	34.34	33.89	28.90	28.26
Zn	4.70	4.55	4.23	3.36	3.50
Ag	0.00	0.00	0.00	--	--
Sn	22.59	22.56	23.44	26.61	27.20
Tot.	101.2	100.6	101.8	98.60	99.70
S	50.98	46.51	45.07	49.14	49.74
Fe	11.54	10.75	12.54	10.35	11.07
Cu	21.90	21.72	21.45	23.03	24.37
Zn	0.00	0.00	0.00	--	--
Ag	0.00	0.00	0.00	--	--
Sn	9.79	10.15	10.53	12.03	12.13
Tot.	94.20	98.41	99.10	94.55	97.31

Anal. 1-3.- Clorita periténica Almadenes. P-4540.

Anal. 4-5.- Skarn en venas. Cerro del Diablo. S-28

CASITERITA

M.ox. 2

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

ANEXO III

Cálculo de las fórmulas estructurales y actividades de los minerales

Las fórmulas estructurales han sido calculadas mediante el programa FORES, basado fundamentalmente en la metodología usada por FERNANDEZ SANTIN y HERNANDEZ PACHECO (1982). En el caso de minerales que tienen Fe^{3+} en la estructura, la proporción $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ ha sido calculada por:

- Cloritas mediante el programa CLORITAl, basado en WALSHE (1986). Sin embargo, esta metodología indica relaciones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ muy superiores a las que se dan comúnmente en la naturaleza. Una estimación del contenido de Fe^{3+} en las cloritas se puede hacer a partir del sencillo cálculo usado por HENDRY (1981). Este autor supone que si la proporción del Al en posición octaédrica es mayor que la de Al en tetraédrica, entonces el balance de cargas ha de estar ajustado por la presencia de Fe^{3+} en la red, luego $\text{Fe}^{3+} = \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Al}^{\text{IV}}$.

- Anfíboles mediante el sistema de SHIMAZAKI (1982), que es similar al de HENDRY (op.cit) y basado en que la fórmula estructural ha de sumar 23 oxígenos y que parte del hierro es tomado como férrico, de tal manera que:

$$\text{Al}^{\text{IV}} = \text{Al}^{\text{VI}} + \text{Fe}^{3+} + 2\text{Ti} + \text{Na} + \text{K}$$

- Clinopiroxenos, donde si la suma $\text{Si} + \text{Al}$ no es capaz de saturar la posición tetraédrica, esto parece indicativo de la existencia de Fe^{3+} en la red (DEER et al., 1966) y $\text{Fe}^{3+} = (2 - \text{Si} - \text{Al})$.
- Otros minerales con número fijo de cationes por el método propuesto por FINGER (1971), que supone que el Fe^{2+} en la fórmula estructural es:

$$N\text{Fe}^{3+} = 2 (N_a - N_i r_i)$$

donde N_a es el número de aniones, N_i es el de cationes y r_i su proporción en la fórmula estructural. Si el segundo término es menor o igual al primero no existe Fe^{3+} en el mineral. Este método plantea el problema de que solo puede usarse con análisis muy precisos y completos del mineral, en los que el Fe es el único metal con más de una valencia y en los que la composición se parece mucho a la teórica (e.g., granates, epidotas).

Existen otros métodos similares como el de NEUMANN (1976), basado en que el exceso de cationes en la fórmula estructural sobre la teórica es debido a la existencia de Fe^{3+} .

Los términos extremos de las soluciones sólidas han sido calculados mediante el programa FORES mediante la siguiente

metodología:

- Granates mediante el método de RICKWOOD (1968), desarrollado a partir de un programa previo (CASQUET, 1980).
- Clinopiroxenos donde $X_{di} = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn})$
 $X_{hd} = \text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn})$
 $X_{jo} = \text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn})$
- Clinoanfíboles de la serie actinolita - tremolita
 $X_{act} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn})$
 $X_{tr} = \text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn})$
- Sericitas, donde $X_{par} = \text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$
 $X_{cel} = (\text{Si}-6)/2$
 $X_{as} = 1-(X_{par}+X_{cel})$
- Serie biotita-flogopita
 $X_{flog} = (\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}))$
 $X_{sid} = ((6-\text{Si}/\text{Al})/3.5)(1-X_{flog})$
 $X_{ann} = 1 - (X_{flog}+X_{sid})$
- Serie de la epidota - clinozoisita
 $X_{ep} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al})$ (siempre inferior a 0.33)
 $X_{clzo} = 1 - X_{ep}$

Las actividades de los minerales han sido calculadas a partir del trabajo inicial de HELGESON et al. (1978) desarrollado posteriormente, entre otros, en BIRD y HELGESON (1980), BIRD y NORTON (1981), FRISCH y HELGESON (1984), BIRD et al. (1984) y JOHNSON y NORTON (1985).

La actividad de una fase vale:

$$a_i = k_i \prod a_{j,s} v(s,j,i)$$

(HELGESON et al., 1978) donde $a_{j,s}$ es la proporción del componente j en la situación s y $v(s,j,i)$ es la estequiometría de a_i . k es un factor de orden - desorden, que en el caso de minerales cuya actividad real se aproxima mucho a la estimada asumiendo solución sólida ideal, con reparto aleatorio de los cationes en las posibles situaciones estructurales (e.g., feldespatos, granates, micas, clinopiroxenos, anfíboles, prehnita) vale la unidad. En el caso de las epidotas el reparto de los cationes en las distintas posiciones estructurales no es aleatorio, sino que este grado de orden - desorden es dependiente de la temperatura (BIRD y HELGESON, 1980), tal como se desarrolla posteriormente.

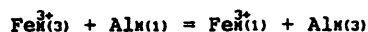
Sin entrar en consideraciones de tipo cristalográfico y de reparto teórico de los cationes en las distintas posiciones estructurales, que han sido ampliamente debatidas por los autores citados, la actividad de los minerales ha sido estimada a partir de las aproximaciones siguientes, donde el valor de los cationes es el calculado en la fórmula estructural para los oxígenos definidos:

- Feldespatos: Albita $a = X_{ab}$
Feldespato potásico $a = X_{rk}$
- Fengitas: Moscovita $a = (K/2)(Al^{IV}/4)^2(Al^{IV}/2)(OH/4)^2$
(22 O) Paragonita $a = (Na/2)(Al^{IV}/4)^2(Al^{IV}/2)(OH/4)^2$
- Biotita y flogopita
(22 O) Flogopita
 $a = 16(K/2)(Mg/6)^3(Al^{IV}/2)((Si-4)/2)(OH/4)^2$
Annita
 $a = 16(K/2)(Fe/6)^3(Al^{IV}/2)((Si-4)/2)(OH/4)^2$
- Cloritas. La actividad de las cloritas ha sido calculada en base a seis términos extremos (X_1 a X_6) definidos por WALSHE (1986) y cuya actividad sigue los postulados de HELGESON et al. (1978). Ha sido calculada mediante los programas CLORITA y CLORITA1.
- Granates Andradita $a = (Ca/6)^3(Fe^{3+}/4)^2(Si/6)^3$
(24 O) Grossularia $a = (Ca/6)^3(Al/4)^2(Si/6)^3$
Almandino $a = (Fe^{2+}/6)^3(Al/4)^2(Si/6)^3$
Spessartina $a = (Mn/6)^3(Al/4)^2(Si/6)^3$
que en el caso de los skarns puede ser simplificado a:
 $a_{gr} = X_{gr} \quad a_{ad} = X_{ad} \quad a_{sp} = X_{sp}$
- Clinopiroxenos: Hedembergita $a = (Ca)(Fe^{2+})(Si/2)^2$
(6 O) Johansenita $a = (Ca)(Mn)(Si/2)^2$
Diopsido $a = (Ca)(Mg)(Si/2)^2$
- Epidotas: Tal como han demostrado BIRD y HELGESON (1980), la actividad de la epidota depende del grado de orden - desorden en la estructura cristalina, que es definido a su vez por la temperatura del sistema; la influencia de la presión parece ser mínima. El parámetro k , indicador del grado de orden - desorden, se calcula mediante la ecuación:

$$k = ((1 + \sigma)/2)^{-(1+\sigma)/2} - (1 + \sigma)/2^{(1-\sigma)/2}$$

donde $\sigma = 1 - 2X$

siendo X la fracción molar de Fe^{3+} en $M(1)$. Esta relación orden - desorden viene definida por el equilibrio



donde la constante de equilibrio vale

$$\log K = -1523.4 ((1/T) - (1/T_r)) - 5$$

siendo T la temperatura de cálculo y T_r la de referencia en °K.

Las fracciones molares del Fe^{3+} y Al^{3+} en las distintas posiciones se pueden calcular mediante las

ecuaciones:

$$X_{Fe^{3+}(1)} = -((X_{ep}(1-X_{M(3)}))/(K-1) + ((K(1-X_{ep})+X_{ep}+1-X_{M(3)})/(2(K-1)))^2)^{1/2} - (K(1-X_{ep})+X_{ep}+1-X_{M(3)})/(2(K-1))$$

$$X_{Fe^{3+}(1)} = X_{ep} - X_{Fe^{3+}(3)}$$

$$X_{AlM(1)} = 1 - X_{Fe^{3+}(3)}$$

$$X_{AlM(3)} = 2 - X_{ep} - X_{AlM(1)} - X_{M(3)}$$

Así, la actividad de la epidota vale:

$$a_{ep} = k(Ca/2)^2 \frac{(X_{AlM(1)} X_{Fe^{3+}(3)})^{(1+\sigma)/2}}{(X_{AlM(3)} X_{Fe^{3+}(1)})^{1/2}}$$

y la de la clinozoisita es

$$a_{clz} = (Ca/2)^2 X_{AlM(1)} X_{AlM(3)}$$

que es equivalente a:

$$a_{clz} = (1 - \sigma^2)/4$$

Otros autores (e.g., BROWN et al., 1985) han preferido asumir una solución sólida ideal e independiente de la temperatura, donde

$$a_{ep} = (X_{AlM(3)})$$

- Anfíboles Actinolita
(23 O) $a = (3-K-Na-Ca)(Ca/2)^2(Fe^{2+}/5)^5(Si/8)^8(OH/2)^2$
Tremolita
 $a = (3-K-Na-Ca)(Ca/2)^2(Mg^{2+}/5)^5(Si/8)^8(OH/2)^2$

y en la serie actinolita - tremolita
 $a_{act} = 1 - a_{tr} = X_{act}$ (BIRD et al., 1984)

- Prehnita $a_{pr} = (Al/2)$
(11 O)

ANEXO IV

Esquemas de los programas informáticos desarrollados

- Programa ACTEPIDO

Finalidad: Cálculo de la actividad de la epidota a altas temperaturas.

Desarrollo: Según el ANEXO III, basado en BIRD y HELGESON (1980).

Datos de entrada: Fórmula estructural de la epidota y temperatura.

Resultados: Actividad de la epidota y clinozoisita, factor k de orden-desorden.

- Programa BARTH

Finalidad: Cálculo de transferencia de masas en procesos metasomáticos a volumen constante.

Desarrollo: A partir de la metodología de FERNANDEZ SANTIN y HERNANDEZ PACHECO (1982).

Datos de entrada: Composición química de la roca inicial y final.

Resultados: Peso de elementos transferidos a la roca y fluido.

- Programa BLEENDA

Finalidad: Cálculo de las variables termodinámicas definidas por la esfalerita.

Desarrollo: De HUTCHINSON y SCOTT (1981) y SPRY y SCOTT (1986).

Datos de entrada: Composición de la esfalerita.

Resultados: Moles y actividad del FeS en la esfalerita, presión de formación y f_{S_2} en equilibrio con pirita.

- Programa CLORITA

Finalidad: Cálculo de las variables termodinámicas definidas por la clorita.

Desarrollo: De WALSHE y SOLOMON (1981).

Datos de entrada: Composición de la clorita.

Resultados: Componentes extremos de la clorita, temperatura de equilibrio, f_{S_2} y f_{O_2} en equilibrio con pirita, magnetita o arsenopirita y $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^{+}}^2$ de las disoluciones.

- Programa CLORITA1

Finalidad: Cálculo de las variables termodinámicas definidas por la clorita.

Desarrollo: De WALSHE (1986) y CATHELINÉAU y NIEVA (1985)

Datos de entrada: Composición de la clorita.

Resultados: Componentes extremos de la clorita, temperatura de equilibrio por tres métodos distintos, f_{S_2} y f_{O_2} en equilibrio con pirita o magnetita y $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^{+}}^2$, $a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{H}^{+}}^2$ de las disoluciones.

- Programa CLORITA3

Finalidad: Cálculo de la f_{S_2} y f_{O_2} a partir de la clorita.

Desarrollo: De BRYNDZIA y SCOTT (1986).

Datos de entrada: Composición de la clorita y temperatura de equilibrio.

Resultados: fugacidad de O_2 y S_2 .

- Programa EQEPGR

Finalidad: Cálculo de la composición del granate en equilibrio

con epidota.

Desarrollo: De BIRD y HELGESON (1980)

Datos de entrada: Composición de la epidota y temperatura.

Resultados: Composición (X_{ss}) del granate.

- Programa FOZPH

Finalidad: Cálculo de la composición de disoluciones hidrotermales en el espacio fO₂-pH a temperatura definida y bajas presiones.

Desarrollo: A partir de OHMOTO (1972), RIPLEY y OHMOTO (1980), con constantes de equilibrio de PATTERSON et al. (1981).

Datos de entrada: Composición de la fase fluida (mES, mNa⁺, mK⁺, mCa²⁺, mBa²⁺ y mMg²⁺), temperatura, rango de fO₂ y pH.

Resultados: fS₂, campo de estabilidad de los distintos compuestos de S y de la magnetita, pirita, pirrotina, hematitas, calcopirita y bornita, límites de saturación de anhidrita y bornita. Coeficientes de actividad y actividad de los distintos compuestos. Composición de la fase fluida y estabilidad de minerales en unas condiciones definidas.

- Programa FORES

Finalidad: Cálculo de la fórmula estructural y actividad de los minerales.

Desarrollo: A partir del método de FDEZ. SANTIN y HDEZ. PACHECO (1982), con cálculos para el Fe³⁺, términos extremos de soluciones sólidas y actividad de minerales definidos en el ANEXO III.

Datos de entrada: Análisis químico de un mineral

Resultados: Fórmula estructural, composición en función de los términos extremos y actividad de éstos.

- Programa FUGCO

Finalidad: Cálculo de la fugacidad del CO₂ y actividad del H₂O en el sistema H₂O-CO₂-NaCl

Desarrollo: A partir de BOWERS y HELGESON (1984a) para los procesos con inmiscibilidad parcial y de HELGESON y KIRKHAM (1984), HELGESON et al. (1978) para la miscibilidad total o nula. Parte del programa está basada en el de BOWERS y HELGESON (1985).

Datos de entrada: Temperatura, presión, XNaCl y XCO₂ en la disolución

Resultados: fugacidad del CO₂ y H₂O, actividad del H₂O.

- Programa GEOTCAL

Finalidad: Cálculo de la temperatura de equilibrio de carbonatos a partir del geotermómetro calcita-dolomita.

Desarrollo: De WALTHER y HELGESON (1980) y FLOWERS y HELGESON (1983).

Datos de entrada: Contenido del Mg en solución sólida en calcita.

Resultados: Temperatura de equilibrio.

- Programa GEOTEPGR

Finalidad: Cálculo de la temperatura de equilibrio del par epidota - granate.

Desarrollo: A partir de BIRD y HELGESON (1980) y CASQUET (1980)

Datos de entrada: Composición del granate y epidota.

Resultados: Temperatura de equilibrio mediante dos métodos.

- Programa GRESSENS

Finalidad: Cálculo de transferencia de masas en procesos metamórficos a volumen no constante.

Desarrollo: A partir de la metodología de FERNANDEZ SANTIN y HERNANDEZ PACHECO (1982).

Datos de entrada: Composición química y densidad de la roca inicial y final.

Resultados: Peso de elementos transferidos a la roca y fluido y factor de volumen.

- Programa HIDROLOG

Finalidad: Cálculo aproximado de las condiciones de un sistema hidrotermal ligado a la intrusión de una roca ígnea.

Desarrollo: A partir de KERRICK (1977), GUY (1979), CATHLES (1981) y CRISS y TAYLOR (1986).

Datos de entrada: Constantes físicas de la roca y del fluido.

Resultados: Flujos, velocidades del fluido y skarn, duración del skarn y del sistema hidrotermal, tiempo de enfriamiento de la intrusión.

- Programa LOGK

Finalidad: Cálculo de las curvas de equilibrio entre fases en condiciones no standart, con minerales no puros y fluidos del sistema H_2O-CO_2-NaCl

Desarrollo: A partir del programa SUPCRT (HELGESON et al., 1978), el programa FUGCO y las bases del equilibrio termodinámico expuestas en la Primera Parte.

Datos de entrada: Constantes de equilibrio a presión y temperatura dadas, composición de la fase fluida, estequiometría de la reacción y actividad de los minerales.

Resultados: Temperaturas de equilibrio.

- Programa METALES

Finalidad: Cálculo de las condiciones de saturación de diversos metales en una disolución hidrotermal en el espacio $T-pH-fO_2$.

Desarrollo: A partir del programa FO2PH, con las constantes de equilibrio de HELGESON (1969), CRERAR y BARNES (1976), HELGESON et al. (1978), BARNES (1979), PATTERSON et al., 1981, WALSH y SOLOMON (1981), VAREKAMP y BUSECK (1984), JACKSON y HELGESON (1985), AHMAD et al. (1987), WOOD et al., (1987), BOURCIER y BARNES (1987) y SEWARD y BARNES (1987).

Datos de entrada: Los mismos que el programa FO2PH, junto con mF y XCO_2 .

Resultados: La proporción de los compuestos de Au, Ag, Sb, Cu, Hg, Zn, Pb y Sn en una disolución hidrotermal a pH , fO_2 y temperatura dadas y su cantidad en condiciones de saturación.

- Programa PETROLOG

Finalidad: Cálculo de los principales parámetros geoquímicos de una roca.

Desarrollo: A partir de CORRETGE (1978) y FERNANDEZ SANTIN y HERNANDEZ PACHECO (1982).

Datos de entrada: Composición química de la roca.

Resultados: Norma CIPW, Niggli, parámetros de Zavaritskii y los parámetros geoquímicos más comunes para el tratamiento de rocas ígneas y metamórficas.

- Programa PH

Finalidad: Cálculo del pH de una disolución en equilibrio con la asociación cuarzo - feldespato potásico - albita - moscovita.

Desarrollo: A partir del método de HEMLEY et al. (1984), con variaciones del de PASCAL (1979).

Datos de entrada: Temperatura, salinidad total de la fase fluida, temperatura y constantes de equilibrio de la reacción.

Resultados: pH estimado, mK^+ y mNa^+

- Programa PHINCFLU

Finalidad: Cálculo del pH de fluidos a partir de la fracción molar de CO_2 .

Desarrollo: A partir de CRERAR et al. (1978)

Datos de entrada: Temperatura, fracción molar de CO_2 y salinidad de la fase fluida.

Resultados: pH estimado.

Estos programas han sido realizados en BASIC para el IBM-XT; la longitud de muchos de ellos hace imprescindible para su ejecución una compilación previa. Esta se realizó mediante el compilador QBASIC, v.4 de Microsoft (1987).

Junto con estos programas en BASIC se ha trabajado con el programa SUPCRT (HELGESON et al., 1978) escrito para FORTRAN IV. Inicialmente este programa ha sido ejecutado en el ordenador IBM 4361 del IGME. Posteriormente, y sobre una versión posterior, este programa ha sido adaptado para un ordenador personal PC-XT.

Los programas para el tratamiento de inclusiones fluidas (WATER, CO_2 , HALWAT y CH_3NACL) escritos en FORTRAN 77 por NICHOLLS y CRAWFORD (1985) han sido ejecutados en el ordenador central del IGME. Posteriormente, y gracias al compilador de FORTRAN 77 v.3.20 de IBM, ha sido posible ejecutarlos en un ordenador personal IBM-XT.

ANEXO V

Símbolos usados. Los números entre paréntesis indican la fuente bibliográfica fundamental.

- (1) HELGESON et al. (1978).
- (2) OHMOTO (1972).
- (3) BOWERS et al. (1984).
- (4) GREENWOOD (ed.) (1977)
- (5) ANDERSON (1977).
- (6) HENLEY et al. (1984).
- (7) BIRD y HELGESON (1980).
- (8) WALTHER y HELGESON (1980).
- (9) HELGESON y KIRKHAM (1974).
- (10) HELGESON (1969).

A, B	Constantes de Debye Hückel
C	Componentes del sistema
C _p	Calor específico standart molal a presión constante (cal/mol·K) (1).
ΔG	Energía libre de Gibbs cal/mol (1).
ΔG°	Energía libre de Gibbs (1).
ΔH°	Entalpía molal standart (1).
I	Fuerza iónica (1,6).
K	constante de equilibrio. (2)
K _i	Constante de proporcionalidad de actividad en un mineral (1, 7).
L	Grados de libertad del sistema
P	Presión (bares o kilobares).
P _h , P _r	Presión hidrostática o de fluidos
P _i	Presión litostática
P _c , T _c , V _c	Presión, temperatura y volumen crítico de un gas.
P _p , P _i	Presión parcial
R	constante de los gases (1.987 cal/mol (°K) (1).
S°	Entropía molal standart (cal/mol °K) (1 y 4).
T	Temperatura (en ecuaciones, temperatura absoluta)
U	Energía interna (4).
V _s	Volumen del sólido.
V°	Volumen molal standart (cm ³)
X _i	Fracción molar.
Z	Carga iónica (1,6).
a, b, c	Coefficientes de calor específico standart molal para la ecuación de Maier Kelley (1).
a _i	actividad del componente i (1).
a _i , b _i	Coefficientes de Redlich Kwong para mezcla de fluidos.
a°	Actividad del componente o fase pura.
b	Constante de salinidad para la ecuación de Debye Hückel (6,10)
f _i	fugacidad del fluido i (bares) (1).
f°	Fugacidad del fluido puro (bares) (1).
g	(subíndice) gas.
l	(subíndice) líquido.
m	molalidad (moles soluto/Kg disolvente)
mΣS	molalidad total del S en sus diferentes compuestos. (2)

n	Coefficiente de reacción en las reacciones iónicas (3)
p _r , t _r	Presión (1 bar) y temperatura de referencia (25°C)
t	Temperatura en grados centígrados.
x, y, z	Orientación del elipsoide
ΔG°	Energía libre de Gibbs molal standart aparente deformación cal/mol (1).
ΔG _f	Energía libre de Gibbs standart de formación a 25°C y 1 bar. (cal/mol) (1).
ΔG _r	Energía libre de Gibbs standart de reacción (cal/mol) (1).
ΔH _f	Entalpía molal standart de formación a partir de los elementos a 25°C y 1 bar (cal/mol) (1)
ΔS _r	Entropía molal standart de reacción (cal/mol·K) (1).
ΔS _f	Entropía molal standart de formación a partir de los elementos a 25°C y 1 bar (cal/mol·K) (1).
ΔV _r	Incremento de volumen de reacción (cm ³)
Δn	Número de solvatación de una especie.
Δ	Constante iónica para la ecuación de Debye Hückel (6,9,10).
α, β	Coefficientes de expansibilidad y compresibilidad en sólidos.
φ	Fases del sistema
γ	Coefficiente de fugacidad o actividad (1,6).
τ	Intensidad de deformación
σ	Eje de esfuerzos
μ _i	Potencial químico del componente o especie i (1)
μ°	Potencial químico standart (1).
α	Angulo entre los planos C y S

ABREVIATURAS DE MINERALES

Ab	albita	Hum	humitas
Act	actinolita	Id	idocrasa
Alm	almandino	Ilv	ilvaíta
Ahy	anhidrita	Jal	jalpaita
Ann	annita		
Apy	arsenopirita	Lili	lilianita
Ba	barita	Lud	ludwigita
Bm	bismutina	Malay	malayaita
Bn	bornita	Mc	microclina
Br	brucita	Mg	magnesita
Bt	biotita	Mo	molibdenita
Cal	caldeíta	Mont	monticellita
Cc	calcita	Mt	magnetita
Cl	clorita	Or	ortosa
	clinocloro	Par	paragonita
Cpy	calcopirita	Parg	pargasita
Cs	casiterita	Per	periclasa
Czo, Clz	clinozoisita	Plag	plagioclase
Daf	dafnita	Po	pirrotina
Di	diopsido	Preh	prehnita
Do	dolomita	Px	piroxeno
Esc	escapolita	Py	pirita
Ep	epidota	Q	cuarzo
Esf	esfena	Sch	scheelita
Fk	feldespato potásico	Schr	schernerita
Flog	flogopita	Ser	sericita
Fluo	fluorita	Serp	serpentina
Fluob	fluoborita	Sp	espinela
Fo	forsterita	Sp	espessartina
Gal	galena	Sph	esfalerita
Gr	granate	St	estannina
Gross, gr	grosularia	Tr	tremolita
Grun	grunerita	Tur	turmalina
Hast	hastingsita	Wo	wollastonita
Horn, Hrn	hornblenda	Wytt	wyttichenita

QFM	Tampón cuarzo-fayalita-magnetita
NNO	Tampón níquel - óxido de níquel
HM	Tampón hematites - magnetita
CCO2	Tampón grafito - CO2